THESE de DOCTORAT d'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université Pierre et Marie Curie

Paris 6

par

Marie Claude SAINE

pour obtenir le grade de DOCTEUR ès SCIENCES

Sujet de la thèse

Contribution à la mise en évidence de transitions morphotropiques dans des composès de type pérovskite et de type pyrochlore.

Soutenue le 31 Mars 1981

devant le jury composé de

M. H. BRUSSET

M. A. AUTHIER

MME. M. GASPERIN

MME. H. GILLIER_PANDRAUD

M. A. NOVAK

M. P. SILBER

Membre invité Mlle . E. HUSSON

THESE de DOCTORAT d'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée

à l'Université Pierre et Marie Curie

Paris 6

par

Marie Claude SAINE

pour obtenir le grade de DOCTEUR ès SCIENCES

Sujet de la thèse

Contribution à la mise en évidence de transitions morphotropiques dans des composès de type pérovskite et de type pyrochlore.

Soutenue le 31 Mars 1981

devant le jury composé de

M. H. BRUSSET

M. A. AUTHIER

MME. M. GASPERIN

MME. H. GILLIER_PANDRAUD

M. A. NOVAK

M. P. SILBER

Membre invité Mlle . E. HUSSON

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Toute ma reconnaissance va à Monsieur le Professeur BRUSSET qui m'a fait l'honneur de bien vouloir m'accueillir dans ses laboratoires et de diriger ce travail. Je lui exprime toute ma gratitude pour les précieux conseils et les nombreux encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer avec tant de bienveillance. Que Monsieur le Professeur H. BRUSSET veuille bien trouver ici l'expression de mon très profond respect.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur P. SILBER et à Madame M. GASPERIN, Maitre de Recherche pour le très grand honneur qu'ils me font d'être rapporteur auprès de la Faculté.

Que Monsieur le Professeur A. AUTHIER et Monsieur A. NOVAK, Directeur de Recherche, soient remerciés de tout l'honneur qu'ils me font de bien vouloir accepter de juger ce travail.

A Madame le Professeur H. GILLIER-PANDRAUD qui m'a fait connaitre la recherche et m'a, par sa présence et son appui toujours constant, aidée tout au long de ce travail. Je lui exprime ici toute ma gratitude.

Encore une fois, mes remerciements vont à Madame M. GASPERIN grâce à qui j'ai continué sur ce chemin aride qu'est la recherche.

Je remercie bien vivement Mademoiselle E. HUSSON pour toute l'aide patiente et amicale qu'elle m'a apportée pendant le travail concernant l'étude spectroscopique.

../...

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547321_0022

Je tiens à remercier Messieurs ANGENAULT, BACHET, DESNOYERS, de SAINT-PAUL et Monsieur SCHIFFMACHER qui m'ont prodigué leur aide tant pour les mesures qu'ils ont effectuées que pour le temps qu'ils ont bien voulu me consacrer pour m'initier aux techniques diverses dans lesquelles chacun d'eux est spécialiste.

Je n'oublie pas mes camarades chercheurs et le personnel technique des laboratoires pour leur aimable collaboration.

J'adresse tout particulièrement à Madame P. COLOMBIER des remerciements pour l'aide spontanée et précieuse qu'elle m'a apportée tant sur le plan moral que sur le plan expérimental. Merci également à Mademoiselle A. CEREZ et à Madame T. QUENOT ainsi qu'à Messieurs BELLESSORT et CHATRY.

Cette thèse a été dactylographiée par Madame F. DERQUENNES, je la remercie bien vivement.

INTRODUCTION

GALLO ALUMINATES et ALUMINATES MIXTES DE LANTHANIDE DE TYPE PEROVSKITE.

CHAPITRE - I -

I-I - Conditions expérimentales

I-I-A - Poudre

I-I-B - Cristaux

I-II - Résultats

I-II-A- Résultats obtenus sur poudre

I-II-A-1 - Présentation des mailles vraies

I-II-A-2 - Evolution des paramètres

I-II-A-3 - Evolution des symétries

I-II-A-4 - Transitions morphotropiques.

I-II-B - Résultats obtenus sur monocristaux

I-II-B-1 - Composition des cristaux

I-II-B-2 - Macles

I-II-B-3 - Surstructures

I-II-B-4 - Structure

I-III - Conclusion

I-IV - Phase de type grenat

I-IV-A - Conditions expérimentales

I-IV-B - Résultats

I-IV-C - Description de la structure et comparaison avec la structure grenat

I-IV-D - Conclusion

ETUDE D'UNE FAMILLE DE NIOBATES DE PLOMB DE TYPE PYROCHLORE.

CHAPITRE - II -

II-I - Conditions experimentales

II-I-A - Préparations des échantillons

II-I-B - Techniques d'analyse des cristaux

II-I-B-1 - Appareillage cristallographique

II-I-B-2 - Microsonde électronique

II-I-B-3 - Microscope électronique

II-II - Résultats

II-II-A - Etude cristallochimique

II-II-A-1 - Etude de la nature et de la symétrie des monocristaux.

II-II-A-2 - Etude des diagrammes des D.S. de monocristaux broyés

II-II-A-3 - Conclusion

II-II-B - Etude cristallographique

II-II-B-1 - Description de la structure pyrochlore

II-II-B-2 - Description des enchaînements

II-II-B-3 - Conclusion

II-II-C - Etude par microscopie et diffraction électroniques.

II-II-C-1 - Description des images

II-II-C-2 - Conclusion

II-III- Conclusion

ETUDE SPECTROSCOPIQUE PAR ABSORPTION INFRA-ROUGE ET DIFFUSION RAMAN DES COMPOSES DE STRUCTURE PEROVSKITE ET GRENAT.

CHAPITRE - III -

III-I - Conditions expérimentales

III-I-A- Spectroscopie d'absorption infra-rouge

III-I-B - Spectroscopie de diffusion Raman

III-II - Etude vibrationnelle des pérovskites

III-II-A - Etude théorique

III-II-A-1 - Généralités

III-II-A-2 - Dénombrements théoriques des vibrations dans les structures rhomboédriques et orthorhombiques.

III-II-B-3 - Corrélations entre les mouvements de la pérovskite cubique et ceux des pérovskites déformés.

III-II-B - Etude des spectres

III-II-B-1 - Spectroscopie d'absorption infra-rouge

III-II-B-2 - Spectroscopie de diffusion Raman

III-II-C - Analyse en coordonnées normales

III-II-C-1 - Généralités.

III-II-C-2 - Analyse en coordonnées normales des pérovskites rhomboédriques $LnAlO_3$.

III-II-C-3 - Analyse en coordonnées normales des pérovskites orthorhombiques $LnGaO_3$.

III-II-D - Discussion des résultats

III-II-D-1 - Comparaison des champs de force des aluminates et des gallates.

III-II-D-2 - Champ de force des gallates

III-II-D-3 - Conclusion

III-III- Etude vibrationnelle des grenats

III-III-A - Bibliographie

III-III-B - Etude théorique

III-III-B-1 - Dénombrement théorique des vibrations

III-III-B-2 - Corrélation entre les mouvements du tétraèdre et de l'octaèdre isolé et ceux dans le cristal.

III-III-C - Etude expérimentale

III-III-D - Discussion

III-III-D-1 - Considérations structurales

III-III-D-2 - Etude des gallates $Ln_3Ga_5O_{12}$ (Ln = Pr, Nd, Gd, Dy, Er)

III-III-D-3 - Etude du système $Er_3Ga_5O_{12}$-$Er_3Al_5O_{1}$

III-IV - Conclusion

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE I

ANNEXE II

INTRODUCTION

Un ensemble de recherches sur des oxydes multiples a été effectué au laboratoire dans le but de connaître les propriétés structurales, le domaine d'existence et les transformations d'un certain nombre de ceux-ci. Nous nous sommes particulièrement intéressé aux structures de type pérovskite et à celles de type pyrochlore qui ont en commun d'être constituées d'octaèdres jointifs par leurs sommets formant des chaines plus ou moins brisées qui ménagent entre elles de grandes cavités où peuvent se loger des ions de rayons importants.

Notre étude a porté sur les modes de transitions de phase de composés peu déformés par rapport à la maille cubique idéale de laquelle ils dérivent. Quand nous avons commencé ce travail, Geller (1, 4) et Roth (5) avaient mis en évidence que la déformation rhomboédrique, suivie d'une déformation orthorhombique se rencontrait tant pour certaines pérovskites d'aluminates de lanthanides que pour des pyrochlores de niobates de plomb

- Pour les aluminates de type pérovskite qui existent pour toute la série des lanthanides, la transition entre phase cubique et phase rhomboédrique s'effectue en fonction de la température et le passage entre la phase rhomboédrique et la phase orthorhombique, est fonction du rayon du lanthanide.

Notre objectif a été de définir le domaine d'existence des solutions rhomboédriques à température ambiante, examen effectué tant en

fonction du lanthanide qu'en fonction du cation gallium lors de sa substitution au cation aluminium.

D'après la littérature les pérovskites à base de gallium obtenues par traitement à une température inférieure à 1300° sous la pression atmosphérique sont orthorhombiques pour les trois premiers lanthanides. La phase grenat se forme préférentiellement pour les autres lanthanides, ce fait étant sans doute dû à la tendance reconnue du gallium de se loger préférentiellement en site tétraédrique.

- Pour les niobates de plomb de type pyrochlore, Roth (5) a noté une évolution partant d'un composé cubique et allant vers des composés rhomboédrique puis orthorhombiques en fonction de la variation de concentration Pb/Nb. Dans le système binaire Nb_2O_5-PbO Roth signale entre autre deux composés de symétrie rhomboédrique séparés par une zone de démixtion bien qu'étant de même symétrie et de compositions très voisines.

Nous avons alors repris l'étude de ces phases mais à partir de monocristaux.

Il nous a semblé utile d'apporter des renseignements complémentaires aux études structurales par diffraction de rayons X en faisant appel à des techniques qui, compte tenu des problèmes rencontrés, ont été les méthodes suivantes :

- microscopie électronique pour les pyrochlores,
- spectroscopie d'absorption infra-rouge et de diffusion Raman pour les pérovskites et les grenats. Cette dernière technique d'enregistrement a été suivie d'une analyse en coordonnées normales pour les composés pérovskites.

CHAPITRE I

GALLO-ALUMINATES ET ALUMINATES MIXTES DE LANTHANIDES DE TYPE PEROVSKITE

Parmi les différentes combinaisons de cations ABO_3 de type pérovskite nous avons considéré les associations de cations de valence III (1, 3). Geller et Raccah (4) ont mis en évidence des transitions allotropiques, orthorhombique - rhomboédrique et rhomboédrique-cubique pour un certain nombre de ces composés. A température ambiante nous nous sommes proposé d'étudier le domaine d'existence des solutions solides rhomboédriques et les transitions morphotropiques entre phases rhomboédriques et orthorhombiques. Pour ce faire nous avons envisagé les gallo-aluminates de lanthane, praséodyme, néodyme et certains aluminates mixtes associant deux lanthanides.

Une étude annexe à celle-ci a porté sur les phases de type grenat dont on opère simultanément la synthèse en proportion croissante du praséodyme aux lanthanides de numéro atomique supérieur.

L'étude des céramiques et celle des monocristaux ont été entreprises parallèlement.

I-1 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

I-1-A Poudre

Les échantillons initiaux étaient constitués par les oxydes Al_2O_3, Ga_2O_3, Fe_2O_3 et Ln_2O_3 (Ln étant un lanthanide) ; ces oxydes étaient commercialement disponibles avec une grande pureté (99,99 %). Les mélanges faits en proportions convenables ont été broyés et homogénéisés. Différents traitements thermiques ont été adoptés à savoir une cuisson à 1250 ou 1500° centigrades pendant 48 heures, suivie ou non de recuits à 1500° de 48 heures chacun. Lorsqu'il a été procédé à plusieurs recuits les échantillons ont été broyés et homogénéisés entre deux recuits successifs. Après retour à la température ambiante à la vitesse naturelle de refroidissement du four, l'analyse de chaque échantillon a été effectuée par diffraction des rayons X au moyen d'un diffractomètre à compteur avec la radiation K_α du cuivre. Les paramètres ont été obtenus par la méthode des moindres carrés. L'erreur porte sur le troisième chiffre après la virgule celui-ci étant précis à plus ou moins deux.

I-1-B Cristaux

Nous avons opéré la préparation des cristaux en utilisant comme fondant un mélange de PbO et PbF_2 dans la proportion massique 4/6. Le rapport massique solvant/soluté était 1/8. La préparation placée dans un reuset de platine, a été portée à une température moyenne de 1250° centigrades et maintenue pendant des laps de temps compris entre 2 et 6 heures. La vitesse de refroidissement du four était de 20°C par heure. Les diagrammes de cristaux ont été enregistrés avec la radiation $K\alpha$ du molybdène suivant les techniques de cristal tournant, de Weissenberg et de chambre de précession.

I- II - RESULTATS

Dans un premier temps nous exposerons les résultats obtenus sur poudre, ceux-ci seront complétés par une étude faite sur monocristaux.

I- II-A Résultats obtenus sur poudre

Les diagrammes de poudre font apparaître en premier lieu la maille contenant une unité ABO_3 de paramètre voisin de 3,80 Å et qui se prête à deux types de déformation : l'une pseudo-monoclinique ($a = c$, $\beta \neq 90°$), l'autre rhomboédrique ($\alpha \neq 90°$). Afin de préciser le mode de démultiplication des réflexions, le profil de trois raies (indices cubiques 111, 200, 220) a été enregistré avec une vitesse de balayage réduite (1°/10 mn).

I-II-A-1 Présentation des mailles vraies

La figure 1 rappelle la relation entre la maille I contenant une unité formulaire ABO_3 à déformation pseudo-monoclinique et la maille vraie orthorhombique II dont l'axe c a même direction qu'un des axes de la maille I, et dont les deux autres sont orientés suivant les diagonales de la maille I. Les groupes spatiaux signalés sont Pbnm (5) $Pbn2_1$ (6). La figure 2 rappelle la relation entre la maille I contenant une unité formulaire ABO_3 de symétrie rhomboédrique et la maille vraie rhomboédrique multiple d'ordre 2 dont l'axe A_3 a même direction que celui de la maille I et dont les axes sont bissecteurs de ceux de la maille I. Les groupes spatiaux sont $R\bar{3}c$ ou R3c (7).

I-II-A-2 Evolution des paramètres

Nous avons en premier lieu considéré la transition entre phases rhomboédriques et phases pseudo-monocliniques pour les gallo-aluminates de lanthanides (tableau I). Puis nous avons étendu notre étude aux aluminates mixtes d'europium, lanthane, praséodyme ou néodyme et aux aluminates d'erbium et de néodyme pour lesquels pouvaient se présenter d'autres modes de transition (tableau II.)

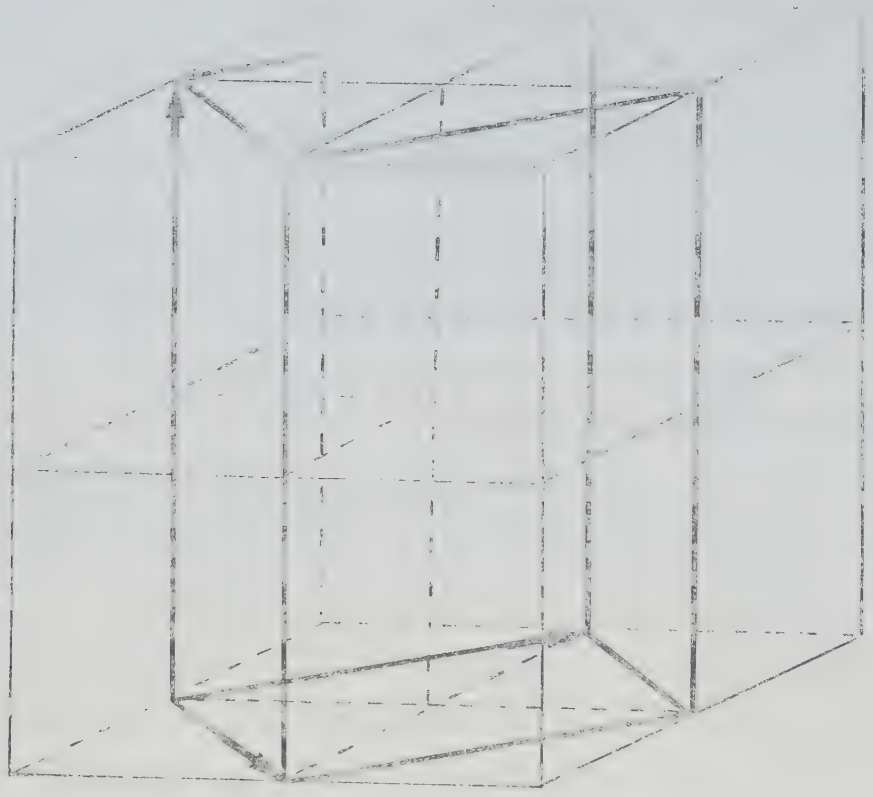
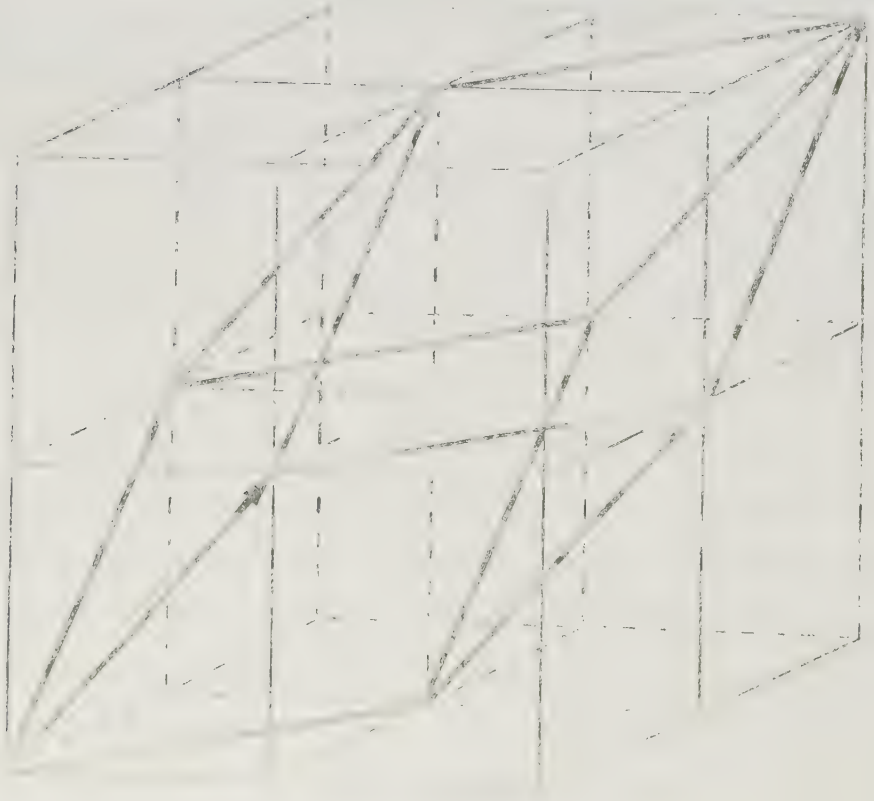


Fig.1-1 - Maille orthorhombique



Maille rhomboédrique

TABLEAU I-I

Paramètres des gallo-aluminates

x	$LaGa_xAl_{1-x}O_3$ Å	$PrGa_xAl_{1-x}O_3$ Å	$NdGa_xAl_{1-x}O_3$ Å
0,1	l = 3,798 α = 90°15'	l = 3,767 α = 90°24'	l = 3,756 α = 90°15'
0,2	l = 3,805 α = 90°18'	l = 3,776 α = 90°25'	l = 3,759 α = 90°17'
0,3	l = 3,815 α = 90°11'	------	$\bar{a}$ = 3,780
0,4	l = 3,826 α = 90°22'	a = b = 3,802 c = 3,798 β = 90°30'	$\bar{a}$ = 3,792
0,5	l = 3,835 α = 90°22'	a = b = 3,811 c = 3,807 β = 90°21'	$\bar{a}$ = 3,800
0,6	l = 3,842 α = 90°15'	a = b = 3,822 c = 3,816 β = 90°18'	$\bar{a}$ = 3,809
0,7	l = 3,854 α = 90°36'	a = b = 3,830 c = 9,816 β = 90°14'	$\bar{a}$ = 3,819
0,8	l = 3,868 α = 90°25'	a = b = 3,840 c = 3,835 β = 90°24'	a = b = 3,836 c = 3,831 β = 90°20'
0,9	l = 3,884 α = 90°28'	a = b = 3,851 c = 3,845 β = 90°18'	a = b = 3,845 c = 3,842 β = 90°30'

l = paramètre de l'arête du rhomboèdre

α = angle du rhomboèdre

$\bar{a}$ = paramètre moyen des phases pseudo-cubiques

--- = zone de démixtion

a, b, c, β = paramètres des phases pseudo-monocliniques

TABLEAU I-II

Paramètres des aluminates mixtes

x	$(La_xEu_{1-x})AlO_3$ Å	$(Pr_xEu_{1-x})AlO_3$ Å	$(Nd_xEu_{1-x})AlO_3$ Å	$(Nd_xEr_{1-x})AlO_3$ Å
0,1	$\bar{a}$ = 3,741	$\bar{a}$ = 3,735	$\bar{a}$ = 3,734	a = b = 3,706 β = 91°36' c = 3,684
0,2	$\bar{a}$ = 3,745	$\bar{a}$ = 3,738	$\bar{a}$ = 3,735	a = b = 3,712 β = 91°03' c = 3,693
0,3	$\bar{a}$ = 3,779	$\bar{a}$ = 3,741	$\bar{a}$ = 3,737	a = b = 3,714 β = 90°54' c = 3,704
0,4	-------	$\bar{a}$ = 3,744	$\bar{a}$ = 3,739	a = b = 3,718 β = 90°36' c = 3,716
0,5	-------	-------	$\bar{a}$ = 3,741	a = b = 3,726 β = 90°24' c = 3,720
0,6	l = 3,764 α = 90°14'	-------	$\bar{a}$ = 3,742	$\bar{a}$ = 3,729
0,7	l = 3,773 α = 90°20'	l = 3,751 α = 90°29'	$\bar{a}$ = 3,744	$\bar{a}$ = 3,733
0,8	l = 3,776 α = 90°20'	l = 3,754 α = 90°25'	-------	$\bar{a}$ = 3,736
0,9	l = 3,780 α = 90°15'	I = 3,758 α = 90°25'	l = 3,780 α = 90°30'	$\bar{a}$ = 3,759

l = paramètre de l'arête du rhomboédre
α = angle du rhomboèdre
a, b, c, β paramètres des phases pseudo-monocliniques.

$\bar{a}$ = paramètre moyen des phases pseudo-cubiques
----- zone de démixtion

La figure 3 donne la variation en fonction de x des paramètres rhomboédriques, pseudo-cubiques et pseudo-monocliniques de deux des solutions solides envisagées. x représente le pourcentage de l'ion substituant, il est compris entre 0 et 1 et varie par pas de 0,1. Quelle que soit la symétrie, le paramètre moyen de la maille pseudo-cubique diminue et la déformation angulaire s'accroît lorsque l'on substitue de l'aluminium au gallium ou lorsque l'on passe d'un lanthanide à un autre lanthanide de numéro atomique supérieur. Ceci s'explique d'une part par la différence de taille des ions Al^{3+} et Ga^{3+} et d'autre part par la contraction lanthanidique.

I-II-A-3 Evolution des symétries

Pour les gallo-aluminates, le domaine d'existence des solutions solides rhomboédriques isomorphes de l'aluminate diminue avec le rayon du lanthanide.

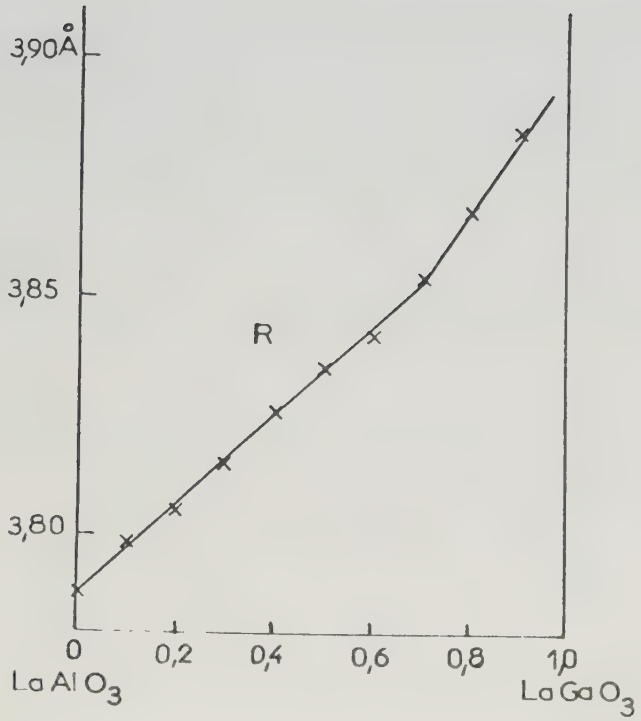
Pour les aluminates mixtes la diminution du rayon d'un seul lanthanide suffit à réduire également la zone de concentration des solutions solides rhomboédriques.

Pour les fortes teneurs en Ga de la solution solide $La(Ga_xAl_{1-x})O_3$, il y a sans doute stabilisation de la forme de haute température de Ga La O_3 rhomboédrique (4). Lorsque l'on substitue à l'europium du lanthane, du praséodyme ou du néodyme, ou de l'erbium à du néodyme pour les aluminates mixtes, il apparaît comme pour la solution solide $Nd(Ga_xAl_{1-x})O_3$ une zone intermédiaire pseudo-cubique.

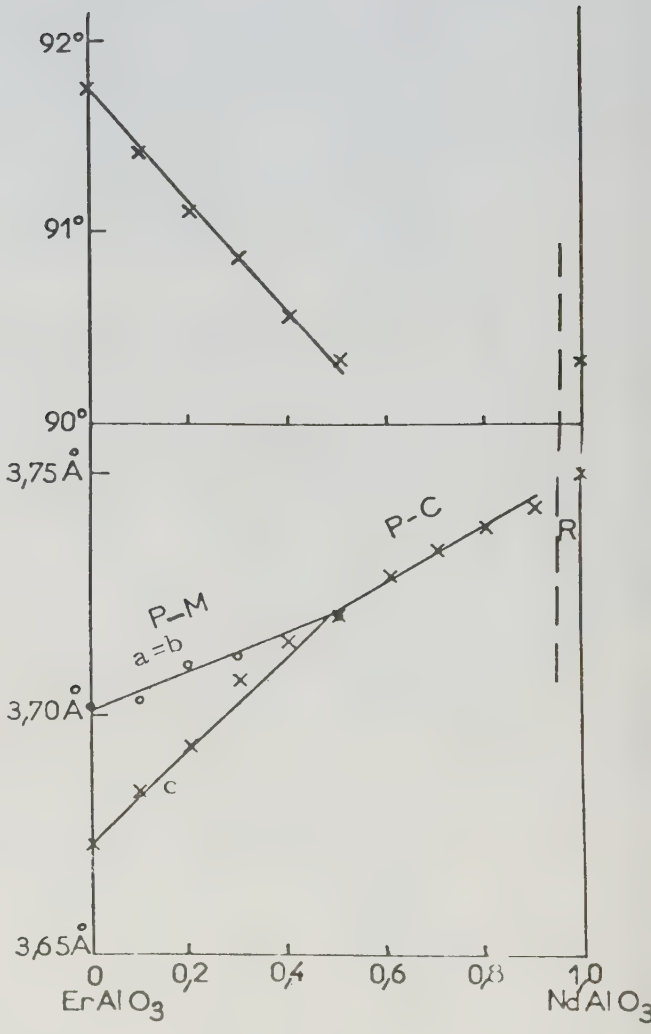
Remarques

Pour $LaAlO_3$ (x=o), le mode de préparation adopté conduit à un mélange de forme rhomboédrique et de forme cubique haute température. Pour obtenir la forme rhomboédrique pure il faut procéder à un recuit à 1120°C température inférieure à celle de la transition allotropique. Pour x = 0,1 et 0,2 la préparation conduit à un mélange de solution solide rhomboédrique, malgré deux recuits successifs de quinze jours à une température inférieure à la température de transition, la phase cubique

Fig. I-3



$La\ Al_{(1-x)}Ga_x)\ O_3$



$Al(Er_{(1-x)}Nd_x)\ O_3$

°, + : points figuratifs des paramètres de la maille contenant une unité ABO_3.

R : symétrie rhomboédrique

P-C : symétrie pseudo-cubique à très faible déformation

P-M : symétrie pseudo-monoclinique avec a = b

subsiste. Il y a une évolution progressive des paramètres des deux phases rhomboédrique et cubique en fonction de x ce qui prouve que les ions Al^{3+} et Ga^{3+} ne s'engagent préférentiellement dans aucune des deux.

I-II-A-4 - Transitions morphotropiques

Les transitions entre phases de symétrie différente se font par une zone de démixtion plus ou moins étendue ; quelquefois même trop limitée pour être mise en évidence. Des recuits ainsi que des traitements à plus haute température réduisent l'étendue de ces zones de démixtion. L'illustration de ceci est donnée par le tableau III qui présente les symétries observées pour différents traitements thermiques dans le cas du système $Nd(Al_{1-x}Ga_x)O_3$, système que nous avons le plus étudié.

Le tableau IV résume l'extension des domaines de symétrie des diverses solutions solides. Ce tableau montre en outre l'étendue des zones de démixtion après recuit. Les aluminates mixtes de gadolinium-lanthane et dysprosium-néodyme avaient été étudiés par Szabo (8). Les échantillons obtenus par coprécipitation de citrate d'aluminium et de lanthanide ont été traités à des températures inférieures à celles que nous avons adoptées. Par contre ces résultats sont en tous points parallèles aux nôtres.

Nous avons donc mis en évidence le mode de passage d'une symétrie rhomboédrique à une symétrie pseudo-monoclinique en faisant varier la concentration soit en cation A soit en cation B. Ce mode de passage se fait par une zone pseudo-cubique sauf pour les systèmes $La(Ga_xAl_{1-x})O_3$ et $Pr(Ga_xAl_{1-x})O_3$.

I-II-B - Résultats obtenus sur cristaux

Les cristaux de type pérovskite se présentent sous forme de plaques rectangulaires ou sous forme de trémies colorées. Dans toutes les préparations riches en gallium et dans celles où le numéro atomique du lanthanide est supérieur ou égal à celui du néodyme, il y a cristalli-

TABLEAU I-III

Gallo-aluminates de néodyme pérovskite $Nd\ Ga_xAl_{(1-x)}O_3$

Phases en fonction des traitements thermiques

Valeur de x / Traitements thermiques	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
A) 1250°C pendant 48 heures	R	R+C	R P-C	R P-C	R P-C	R P-C + O	R+O	P-C + O	O	O	O
B) 1300°C pendant 48 heures	R	R	R + P-C	R + P-C	P-C	P-C	P-C	P-C	O	O	O
C) 1350°C pendant 48 heures	R	R	R + P-C	R + P-C	P-C	P-C	P-C	P-C	O	O	O
D) 1450°C pendant 48 heures	R	R	P-C	P-C	P-C	P-C	P-C	P-C	O	O	O
E) C + 1500° pendant 48 heures	R	R	P-C	P-C	P-C	P-C	P-C	P-C	O	O	O

R = rhomboédrique

O = orthorhombique

P - C = pseudo-cubique à très faible déformation

sation simultanée d'une phase de type grenat.

I-II-B-1 Composition des cristaux

La composition des différentes solutions solides de type pérovskite obtenues sous forme de cristaux a été déterminée par enregistrement des diagrammes de poudre à partir des cristaux broyés. Les résultats obtenus ont été comparés à la droite de Végard tracée pour toute la gamme de composition de la solution solide correspondante (étude sur poudre). La précision est de 3 %.

Les pérovskites de gallo-aluminates ont toujours une teneur en aluminium supérieure à celle du mélange de départ du fait de l'engagement concurrentiel du gallium dans la phase grenat. Dans le cas de Er Al O_3 nous avons échoué en raison de la formation préférentielle de la phase grenat. Les compositions des cristaux de type pérovskite obtenus sont signalées par une croix dans le tableau IV.

I-II-B-2 Macles

Tous ces cristaux sont maclés en raison de leur symétrie pseudo-cubique. Les dédoublements de réflexions que ce phénomène entraine sont caractéristiques des deux symétries qui résultent de la déformation de la maille cubique idéale.

Pour une symétrie rhomboédrique, les réflexions restent uniques pour les rangées $[0\ k\ 0]^*$ et $[h\ 0\ 0]^*$ alors que les rangées $[h\ h\ 0]^*$ et $[h\ \bar{h}\ 0]^*$ présentent des dédoublements maxima suivant la direction même de ces rangées pour les angles de Bragg élevés. Ceci s'explique par l'existence d'un plan de macle qui peut être indifféremment (100), (010) ou (001). En fait, la macle se produit simultanément suivant ces trois plans par raison de symétrie. Pour simplifier l'exposé, nous traiterons d'abord le cas de la présence d'un seul plan de macle, et nous désignerons ce plan (100); les rangées $[h\ 0\ 0]^*_I$ et $[h\ 0\ 0]^*_{II}$ seront confondues alors que les rangées $[0\ k\ 0]^*_I$ et $[0\ k\ 0]^*_{II}$ seront décalées latéralement. Ceci est dû au fait que l'angle α est différent de 90°. Ce

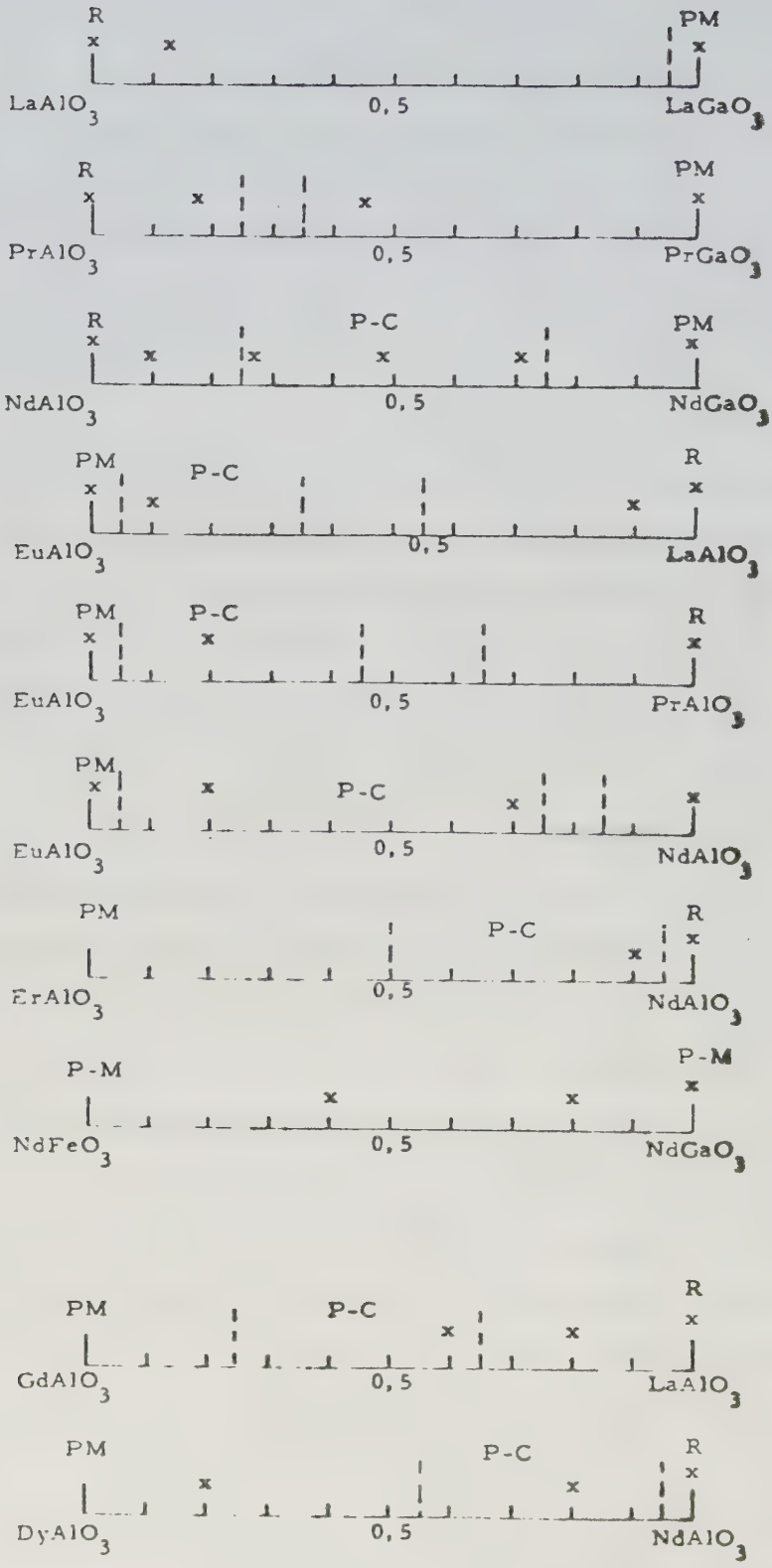


TABLEAU I-IV

Transitions morphotropiques entre phases rhomboédriques (R) pseudo-cubiques (P-C), pseudo-monocliniques (P-M). Les croix marquent la composition des cristaux.

décalage est de 0,25 mm au maximum sur les films de Weissenberg d'après la correspondance de 2°/mm existant par construction entre la rotation du cristal et la translation suivant l'axe du film. Cet écart latéral est inappréciable, et ceci à fortiori pour les rangées $[h\ k\ 0]^*_I$ et $[h\ k\ 0]^*_{II}$ d'une part et $[h\ h\ 0]^*_{II}$ et $[h\ h\ 0]^*_I$ d'autre part. Si nous étendons ce raisonnement à un cristal présentant les trois plans de macles possibles simultanément, il vient aisément qu'aucun des axes n'est singularisé.

Par contre, les distances à l'origine du réseau réciproque des noeuds des rangées $[h\ h\ 0]^*_I$ et $[h\ h\ 0]^*_{II}$ diffèrent d'une quantité d'autant plus grande que l'angle α s'écarte de 90°. Ces distances sont égales à $(n.2a^*.\sin\frac{\alpha^*}{2})$ et $(n.2a^*.\sin\frac{\pi-\alpha^*}{2})$ (a^* et α^* : paramètres réciproques de la maille II d'ordre huit). Ceci se traduit par le fait que les dédoublements parallèles à la direction des rangées $[h\ h\ 0]^*_I$ et $[h\ \bar{h}\ 0]^*_{II}$ apparaissent pour des angles d'autant moins élevés que l'angle α diffère de 90°.

Pour une symétrie pseudo-monoclinique, toutes les réflexions présentent de très légers dédoublements pour les grands angles de Bragg. Nous rappellerons d'abord la macle classique dite aile de papillon (Fig. 4). L'obliquité φ de la macle est définie comme la différence entre l'angle du cristal bien formé (90°) et l'angle du cristal maclé ($2\varphi'$). La figure 4 montre que : $\operatorname{tg}\varphi' = \frac{c}{b}$ et $\varphi = 90° - 2\varphi'$ soit pour les cristaux étudiés $\varphi \leqslant 30'$. Les plans diagonaux principaux (101) et (011) se comportent comme des plans de macle du fait des valeurs des paramètres. Le plan (110) rapporté à la maille pseudo-monoclinique est miroir vrai. La présence des deux plans de macle et du plan de symétrie vraie de la maille entraine la superposition des plans (h 0 l), (0 k l) et (h k 0) sur les enregistrements photographiques. Ceci entraine des dédoublements en particulier pour les rangées [h 0 0], [0 0 l], [h h 0] et [h $\bar{h}$ 0].

Ces dédoublements ont permis de mettre en évidence que les phases dites pseudo-cubiques sont en fait orthorhombiques.

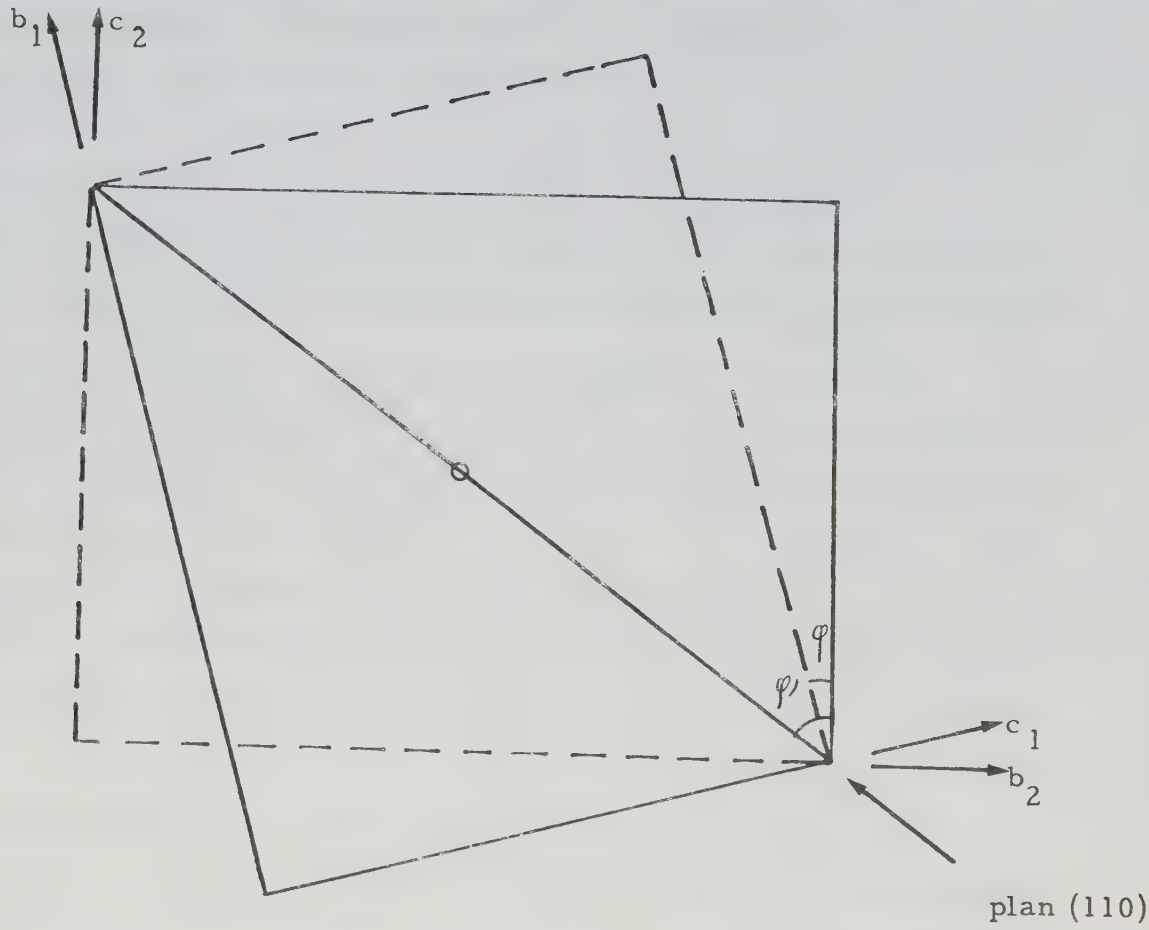


Fig. I-4

macle "aile de papillon"

a est perpendiculaire au plan de la figure

I-II-B-3 Surstructures

Deux types de surstructure faisant passer des mailles unités I aux mailles multiples II ont été mis en évidence. Le premier type fait apparaître sur les diagrammes de Weissenberg des taches supplémentaires vers les petits angles de Bragg. Cette surstructure est causée par des déplacements des atomes de la structure les moins fournis en électrons. Ceci a été confirmé par l'étude structurale de $NdGaO_3$ sur laquelle nous reviendrons dans un instant. Cette surstructure aux petits angles apparaît pour $LaGaO_3$, $PrGaO_3$ et $NdGaO_3$ pseudo-monocliniques. Remarquons qu'un phénomène parallèle se présente pour $NdAlO_3$ rhomboédrique ainsi que pour $Nd(Ga_{0,10}Al_{0,90})O_3$ et $(Eu_{1-x}Nd_x)\,Al\,O_3 (x > 0,8)$, solutions solides rhomboédriques voisines de cette composition limite. Il en est de même pour les phases rhomboédriques $La\,(Ga_{0,15}Al_{0,85})\,O_3$ et $Pr(Ga_{0,05}Al_{0,95})O_3$ ainsi que pour $(Eu_{0,10}\,La_{0,90})\,AlO_3$ et $(Gd_{0,20}\,La_{0,80})\,AlO_3$.

Le second type de surstructure se caractérise par l'apparition de taches supplémentaires d'intensité relativement importante par rapport aux taches principales du diagramme, à la fois aux petits et aux grands angles de Bragg. Elle atteste des déplacements importants des atomes lourds par rapport aux positions qu'ils occuperaient dans une structure pérovskite idéale. Ce type de surstructure se manifeste pour les gallo aluminates pseudo-monocliniques de teneur moyenne en Ga, pour $Eu\,Al\,O_3$, pour les aluminates mixtes Eu-La, Pr ou Nd pseudo-monocliniques, pour l'aluminate mixte Dy-Nd et Gd-La. Ces résultats sont regroupés sur le tableau V.

I-II-B-4 Structure

Une détermination de structure a été entreprise pour le gallo-aluminate $Nd(Ga_{0,48}\,Al_{0,52})O_3$ dont la composition correspond à la zone des solutions solides "pseudo-cubiques" (tableau IV), comprise entre les phases rhomboédriques plus riches en aluminium et les phases ortho-

$La\ AlO_3$ et $La\ Ga_xAl_{1-x}O_3$ $x < 0,95$ R struct P.A		$La\ Ga\ O_3$ P.M surstr P.A
$Pr\ AlO_3$ et $Pr\ Ga_x\ Al_{1-x}\ O_3$ $x < 0,3$ R surstr P.A		$Pr\ Ga\ O_3$ et $Pr\ Ga_x\ Al_{1-x}\ O_3$ $x > 0,3$ P.M surstr P.A
$Nd\ AlO_3$ et $Nd\ Ga_x\ Al_{1-x}O_3$ $x < 0,2$ R surstr P.A	$Nd\ Ga_x\ Al_{1-x}O_3$ $0,25 < x < 0,7$ P-M(P.C)surstr P et G.A	$Nd\ Ga\ O_3$ et $Nd\ Ga_xAl_{1-x}O_3$ $x > 0,7$ P-M surstr P.A

$Eu\ AlO_3$ P-M surstr P et C.A	$Eu_{1-x}\ La_x\ O_3$ $x < 0,4$ P-M(P.C) surstr P et G.A	$La\ AlO_3$ et $Eu_{1-x}La_xAlO_3$ $x > 0,5$ R surstr P.A
$Eu\ Al\ O_3$ P-M surstr P et G.A	$Eu_{1-x}\ Pr\ Al\ O_3$ $x < 0,6$ P-M(P.C) surstr P et G.A	$Pr\ AlO_3$ et $Eu_{1-x}Pr_xO_3$ $x > 0,6$ R surstr P.A
$Eu\ Al\ O_3$ P-M surstr P et G.A	$Eu_{1-x}\ Nd_x\ Al\ O_3$ $x < 0,8$ P-M(P.C) surstr P et G.A	$Nd\ AlO_3$ et $Eu_{1-x}Nd_xAlO_3$ $x > 0,8$ R surstr P.A
$Er\ Al\ O_3$ pas de résultat	$Er_{1-x}\ Nd_x\ Al\ O_3$ $x = 0,9$ P-M(P.C) surstr P et G.A	$Nd\ Al\ O_3$ R surstr P.A

$Nd\ (Ga_{1-x}\ Fe_x)\ O_3$ $x > 0,2$ P-M surstr P et G.A	$Nd\ Ga\ O_3$ P-M surstr P.A

$Dy_{1-x}\ Nd_x\ Al\ O_3$ $x < 0,8$ P-M(P.C) surstr P et G.A	$Nd\ AlO_3$ R surstr P.A
$Gd_{1-x}\ La\ x\ Al\ O_3$ $x < 0,6$ P-M(P.C) surstr P et G.A	$Gd_{1-x}\ La_x\ AlO_3$ $x > 0,6$ R surstr P.A

TABLEAU I-V

Domaines des deux surstructures présentées par les phases rhomboédriques (R) pseudo-monocliniques (P-M) et pseudo-cubiques (P.C) observées soit aux petits angles (P.A) soit aux petits et grands angles (P et G.A).

rhombiques riches en gallium.

Les données de diffraction ont été enregistrées par rotation autour de l'axe d'allongement de la maille à base centrée multiple d'ordre 8 de la maille I. Sur les diagrammes de Weissenberg, on observe pour les très grands ordres, quelques démultiplications de taches dont l'interprétation prouve que cette phase dite "pseudo cubique" est en réalité orthorhombique, les cristaux présentant le même type de macle que celui précédemment décrit.

Seules ont été conservées les 84 réflexions qui ont pu être attribuées à un seul domaine de macle. Elles ont été déterminées en tenant compte des deux faits suivants :

La superposition des plans réciproques (0 k l), (h 0 l), (h k 0) et la loi de présence (h + k) = 2n due à la base C centrée impliquent qu'une tache "d'indices h k 0" a comme composantes réelles hk0, h01, 0kl, sous les conditions suivantes

si h = 2n + 1	h k 0, réflexions présentes pour k = 2n + 1
	h 0 l, pas de composante
	0 k l, pas de composante
si h = 2n	h k 0, réflexions présentes pour k = 2n
	h 0 l, toutes les réflexions sont présentes
	0 k l, réflexions présentes pour k = 2n

D'où il découle que, sur un film de Weissenberg de strate d'ordre zéro, on peut attribuer, sans ambiguïté, les taches telles que h = 2n + 1 aux réflexions h k 0 seules représentées pour k = 2n + 1. Pour h = 2n seules sont attribuables par moitié aux composantes h01 et 0kl les réflexions telles que h ou k apparent (à savoir 1 vrai) soit égal à 2n + 1.

Rapportées aux axes de la maille orthorhombique, les réflexions telles que l = 2n + 1 ont une intensité très faible, ceci attestant une surstructure suivant l'axe c ; les réflexions telles que h + k = 2n + 1.

perceptibles à l'oeil, sont trop faibles pour être mesurées aussi n'a-t-il pas été possible d'en tenir compte lors de l'affinement.

Pour l'affinement, nous avons donc considéré une maille II à base C centrée, et adopté le groupe $Cmc2_1$ qui se déduit du groupe réel $Pbn2_1$ par addition d'une implication de base C centrée.

Nous avons procédé aux corrections de Lorentz-polarisation, d'absorption et de température pour les intensités mesurées. L'affinement sur les 12 paramètres structuraux a conduit à un coefficient de reliabilité R de 0,08.

Les coordonnées fractionnaires obtenues pour les différents atomes sont données dans le tableau VI, accompagnées de leur écart-type.

TABLEAU I-VI

Coordonnées fractionnaires des atomes avec leurs écarts-types

Atomes	x (σ)	y (σ)	z (σ)
Nd^{3+}	0,000	0,033 (0,002)	0,000
$(Ga_{0,48}Al_{0,52})^{3+}$	0,000	0,561 (0,003)	0,250 (0,002)
O_I^{2-}	0,000	0,497 (0,01)	0,07 (0,02)
O_{II}^{2-}	0,254 (0,007)	0,24 (0,01)	0,33 (0,02)

Le tableau VII, qui donne les déplacements des atomes de lanthanides, de fer, de gallium ou de l'ion fictif $(Ga_{0,48}Al_{0,52})$ par rapport aux positions qu'ils occuperaient dans une structure pérovskite idéale, met en relief les différences structurales entre les ferrites d'Yttrium (9), Gadolium et Luthetium (5), Nd Ga O_3 (6) et le composé étudié.

TABLEAU I-VII

Déviation à la position idéale exprimée en Å

(pérovskite de symétrie orthorhombique)

	$GdFeO_3$	$YFeO_3$	$LuFeO_3$	$NdGaO_3$	$Nd(Ga_{0,48}Al_{0,52})O_3$
x	0,096	0,100	0,102	0,021	0,000
	Gd	Y	Lu	Nd	Nd
y	0,337	0,380	0,396	0,007	0,180
x	0,000	0,000	0,000	0,042	0,000
y	Fe 0,000	Fe 0,000	Fe 0,000	Ga 0,236	$Ga_{0,48}Al_{0,52}$ 0,330
z	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000

Alors que pour les ferrites on observe des déplacements importants de l'atome de lanthanide, déplacements qui peuvent atteindre plusieurs dixièmes d'Å, le néodyme dans $NdGaO_3$ reste très voisin de sa position idéale. Ceci reste vrai même dans l'hypothèse du groupe spatial $Pbn2_1$ qui lui laisse le maximum de degrés de liberté. Pour le gallo aluminate étudié, il subit un déplacement notable intermédiaire entre ceux des deux cas précédemment envisagés.

Les ions fer des ferrites restent à l'origine de la maille dans les deux hypothèses de groupe spatial (Pb n m, ou Pb n 2_1) alors que les ions gallium de $Nd\,Ga\,O_3$ subissent des déplacements de plusieurs dixièmes d'angstrom. Pour le composé étudié, l'ion fictif $(Ga_{0,48}Al_{0,52})$ subit un déplacement encore plus important.

Les considérations que nous avons développées amènent la conclusion suivante : pour les pérovskites, les déplacements des atomes par rapport à leurs positions idéales sont responsables des propriétés dont il n'est pas besoin de souligner l'importance. Des changements dans l'orientation de ces déplacements s'accompagnent dans de nombreux cas

de changements dans le type de déformation de la maille cristalline qui, d'une symétrie, passe à une autre symétrie. Pour les gallo-aluminates de néodyme pseudo-monocliniques, le changement des déplacements d'atomes par rapport au gallate de néodyme n'altère pas la symétrie jusqu'à un taux de substitution du gallium par l'aluminium de 80 %.

I-III-CONCLUSION

En ce qui concerne les solutions solides rhomboédriques, nous avons mis en évidence la diminution de leur domaine d'existence en fonction de l'augmentation du rayon de l'ion B^{3+} et de la diminution du rayon de l'ion A^{3+}.

Il existe trois types de transition entre les phases rhomboédriques et les solutions solides orthorhombiques selon la nature de l'intermédiaire :

- zone de démixtion,
- phase rhomboédrique de haute température stabilisée par effet dopant ou maintenue à l'état métastable,
- phase "pseudo-cubique" orthorhombique.

Tous les cristaux de type pérovskite sont généralement maclés du fait que la maille présente une symétrie pseudo-cubique ; cette macle est caractéristique de la déformation rhomboédrique ou orthorhombique. Deux types de surstructure ont été mis en évidence, attestant des déplacements importants soit d'ions de faible numéro atomique, soit d'ions de numéro atomique élevé pouvant être conjugués ou non aux précédents.

La transition la plus couramment rencontrée se fait par l'intermédiaire d'une phase pseudo-cubique dont l'étude structurale a montré qu'elle est en fait orthorhombique. Cette phase diffère des composés à deux cations de la littérature par l'amplitude du déplacement des cations.

La formation concurrente de la phase grenat par rapport à la phase pérovskite nous a permis de mettre en évidence la préférence de l'ion Ga^{3+} pour les sites tétraédriques.

Ces deux phases sont réputées pour leurs propriétés physiques. Ces propriétés n'ont pas été étudiées dans ce travail:

- pour les grenats du fait que de nombreuses recherches tant expérimentales que théoriques avaient déjà été publiées,

- pour les pérovskites étudiées parce que les études classiques telles que la ferroélectricité et la piezo-électricité ne donnent aucun résultat ce qui est en accord avec la littérature qui signale leur intérêt surtout pour les applications en vue des lasers.

I-IV - PHASE DE TYPE GRENAT

Dans les conditions de préparation utilisées pour l'obtention des phases de type pérovskite, il y a formation concurrentielle d'une phase grenat.

Une étude a porté sur l'étendue des domaines d'existence de cette dernière phase pour les gallo-aluminates de lanthanide , les lanthanides pouvant être Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy.

I-IV-A - Conditions expérimentales

Les oxydes initiaux ont été mélangés dans les proportions données par l'équation :

$$3\ T_2O_3 + 5_x\ Ga_2O_3 + 5_{(1-x)}\ Al_2O_3 \longrightarrow 2\ T_3(Ga_xAl_{(1-x)})_5\ O_{12}$$

x variant par pas de 0,1. Les appareils utilisés sont les mêmes que ceux qui ont été décrits pour les phases de type pérovskite. Le traitement thermique a consisté en un chauffage à 1500°C prolongé pendant 48 heures. Les enregistrements des diagrammes de diffraction X au goniomètre à compteur ont été faits avec une vitesse de balayage normale (2°/minute).

I-IV-B - Résultats

Avec le dysprosium et dans les conditions de préparation que nous avons adoptées, seules apparaissent pour toutes les valeurs de x ($0 < x < 1$) des solutions solides de type grenat $T_3(Ga_xAl_{(1-x)5}O_{12}$ à l'exclusion de solutions solides de type pérovskite. La variation du paramètre de la maille cubique en fonction de x s'effectue suivant la droite de Végard en diminuant vers les fortes teneurs en aluminium. Pour les autres systèmes envisagés, il y a également formation de solutions solides de type grenat mais leur domaine d'existence s'étend de x = 1 à une valeur de x d'autant plus basse que le rayon du métal de terre rare diminue (tableau VIII). La variation du paramètre de la maille en fonction de x est linéaire lorsque la phase grenat est seule à se former. Lorsque la phase de type pérovskite

TABLEAU I-VIII

Paramètres des mailles de solutions solides de type $T_3(Ga_xAl_{(1-x)5}O_{12}$ en fonction de x en Å.

x	Pr	Nd	Sm 2e cuisson	Eu	Gd	Dy
0	—	—	—	—	—	12,044
0,1	—	—	—	12,178*	12,108*	12,068
0,2	—	—	—	12,199*	12,128*	12,097
0,3	—	—	12,316*	12,214*	12,149*	12,123
0,4	—	12,448*	12,342*	12,236*	12,176*	12,152
0,5	12,484*	12,446*	12,350*	12,258*	12,211	12,173
0,6	12,488*	12,447*	12,358*	12,280	12,240	12,206
0,7	12,495*	12,445*	12,370*	12,316	12,272	12,226
0,8	12,500*	12,463	12,382*	12,354	12,299	12,250
0,9	12,515*	12,488	12,412	12,386	12,327	12,274
1	12,550	12,512	12,434	12,413	12,357	12,300

Paramètre de la maille cubique défini à $\pm$ 0,06 Å

Les astérisques signalent les compositions pour lesquelles on obtient un mélange de phases pérovskite et grenat.

— Compositions pour lesquelles les solutions solides de type grenat n'existent pas.

apparaît également, le paramètre de la maille de la phase grenat est supérieur à la valeur que laisse prévoir la droite de Végard. Cet écart est d'autant plus accentué que la valeur de x est faible. Ceci atteste la tendance de l'ion Ga^{3+} à s'engager dans la combinaison de type grenat de préférence à celle de type pérovskite. Pour une valeur de x déterminée, le paramètre de la maille vérifie la contraction lanthanidique.

I-IV-C - Description de la structure et comparaison avec la structure pérovskite

Les atomes oxygène qui forment l'environnement des cations sont en position 96 h. Leur situation dépend de trois paramètres ; ceux-ci diffèrent suivant les auteurs (11) (12) mais n'entrainent pas de forte différence dans l'environnement cationique. (Nous avons adopté x = 0,04, y = 0,05 et z = 0,65). Les cations se trouvent en position spéciale. Les ions aluminium ou gallium se trouvent dans les sites 24 d tétraédriques (fig. 5) ou 16 a octaédriques (fig. 6). Les ions lanthanides se trouvent dans les sites 24 c dodécaédriques (Fig. 7). Le groupe d'espace est Ia3d.

La présence simultanée pour certains lanthanides des phases de type pérovskite et des phases de type grenat, nous a conduit à essayer de trouver entre ces deux types structuraux une relation de type géométrique. Pour simplifier le problème, nous avons admis que la déviation par rapport à la maille pérovskite cubique idéale était négligeable. Il en découle deux différences qui sont :

- l'apparition de tétraèdres qui viennent s'intercaler entre les naines d'octaèdres dans les trois directions,
- le passage de la coordinence du lanthanide de 12 dans la phase pérovskite à 8 dans la phase grenat bien que le polyèdre de coordination reste un dodécaèdre.

I-IV-D - Conclusion

Le domaine d'extension des grenats, plus important pour les gallates que pour les aluminates, peut s'interpréter en partie par la tendance préfé-

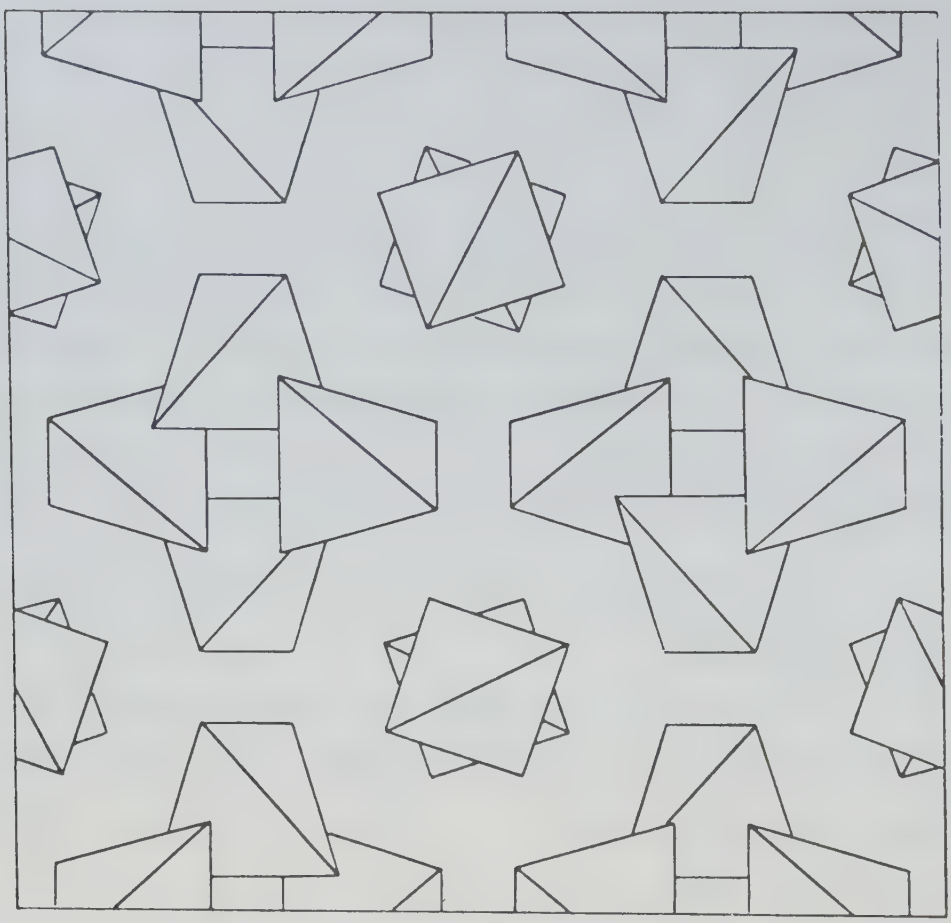


Fig. I. 5- Projection des tétraèdres dans le plan (0 1 1)

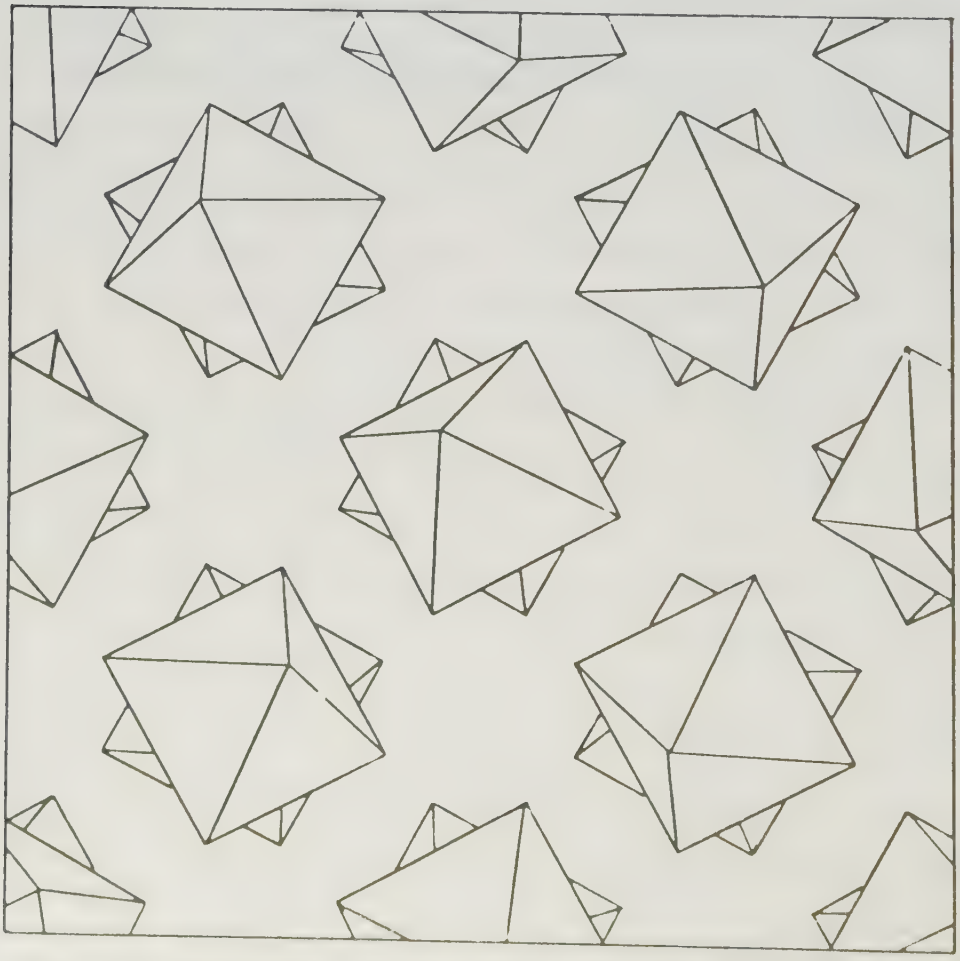


Fig. I. 6- Projection des octaèdres dans le plan (0 1 1)

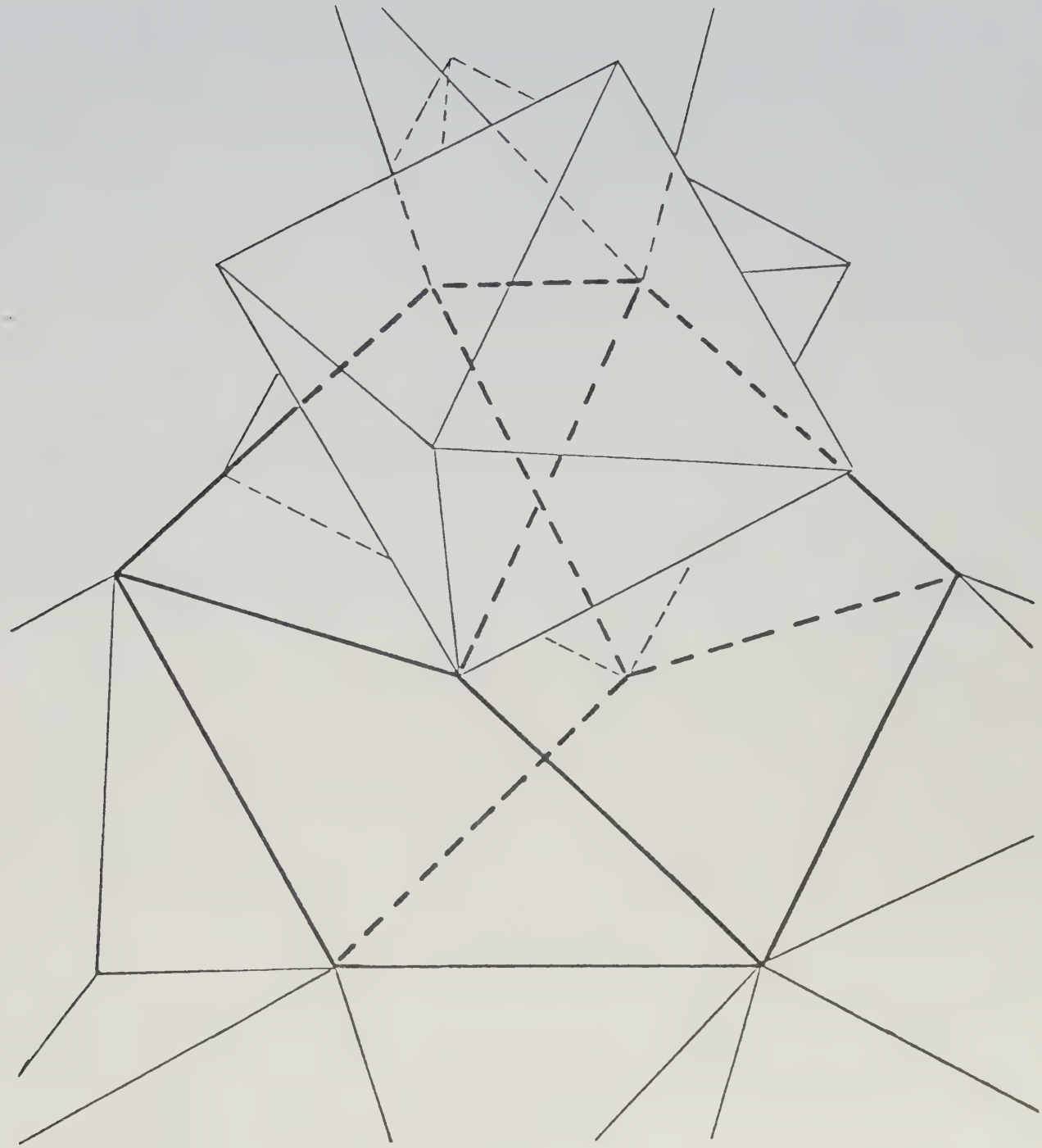


Fig. I. 7 - Projection d'un dodécaèdre dans le plan (0 1 1)

rentielle du gallium pour les sites tétraédriques.

Il a été possible de synthétiser à haute température des gallates de type pérovskite qui persistent à température ambiante après trempe (13) depuis le samarium jusqu'à l'erbium. Il y a donc un problème thermodynamique qui se pose pour les gallates de lanthanide.

CHAPITRE II

ETUDE D'UNE FAMILLE DE NIOBATES DE PLOMB DE TYPE PYROCHLORE

Dans le système PbO - Nb_2O_5 nous nous sommes intéressés à un domaine dont la composition est comprise entre 2 PbO / Nb_2O_5 et 2,5 PbO / Nb_2O_5 et qui présente d'après Roth (1) deux phases de type pyrochlore de symétrie rhomboédrique et de composition correspondant aux bornes de ce domaine. Ces phases avaient été mises en évidence à partir de diagrammes de poudre et, bien que de même symétrie et de composition voisine, elles ne présentaient pas de solutions solides entre elles. Il se posait alors un problème quant à l'explication de ce fait.

II-I CONDITIONS EXPERIMENTALES

II-I-A Préparation des échantillons

Les oxydes PbO et Nb_2O_5 ont été mélangés en proportion 2,5 PbO - Nb_2O_5 (2,5/1) et 2 PbO - Nb_2O_5 (2/1) puis broyés, homogénéisés et pastillés à la pression de 250 Kg/cm^2. Le chauffage, généralement de 2 heures à 1300°C, était suivi d'un refroidissement controlé de 20°/h jusqu'à 800°C (type 1). Les autres paliers de température sont notés pour 4 heures (type I'), pour 1 heure (type I'') et pour 1/2 heure (type I'''). L'ion Pb^{2+} a parfois été substitué (jusqu'à 20 % dans le mélange de départ) par Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} ainsi que par Na^+, K^+ et Nd^{3+}. Pour ces derniers substituants, le traitement thermique a d'abord été constitué par une précuisson de 13 heures à 1300°C dans le cas de l'ion Nd^{3+} (type II) et de 2 heures à 1000°C dans celui de l'ion K^+ (type III). Les céramiques ont alors été broyées et additionnées à un fondant (PbO - PbF_2) dans la proportion massique soluté-solvant de 1/8, puis portées 2 heures à 1300°C et refroidies comme précédemment.

II-I-B Technique d'analyse des cristaux

II-I-B-1 Appareillage cristallographique

Les cristaux obtenus ont été étudiés par les méthodes du cristal tournant, de Weissenberg et de précession, puis complétées à l'aide d'un diffractomètre automatique. Les données ont été recueillies sur un diffractomètre Philips PW 1100 muni d'un monochromateur au graphite. 3800 réflexions ont été mesurées avec la radiation du molybdène en utilisant la technique d'intégration $\omega/2\theta$. La vitesse de balayage était de 0,025°/6. Trois raies de références 2 2 18, -4 2 18 et -2 -2 18 ont été mesurées toutes les 65 réflexions. Après avoir retranché le fond continu, les valeurs des intensités furent corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Le coefficient d'absorption linéaire pour la radiation Kα du molybdène étant 450 cm^{-1}, les intensités ont été corrigées de l'absorption compte tenu du fait que le cristal avait été poli en sphère

(μ R = 12). La structure a été affinée par moindres carrés en introduisant une pondération $\omega = 1/\sigma^2$, au moyen du programme AFFINE dérivé de celui de Busing, Martin et Levy (1962). Cette étude a été effectuée pour un cristal de surstructure notée 9_2.

II-I-B-2 Microsonde électronique

Les analyses de plomb, niobium et néodyme ont été obtenues sur des surfaces polies de monocristaux ayant une taille moyenne d'environ 1 mm, à l'aide d'une microsonde électronique Cameca MS 46 (laboratoire de minéralogie-cristallographie, Université P. et M. Curie). Les mesures ont été effectuées sous une tension accélératrice des électrons de 25 kV et un courant échantillon de 30 nA. Trois étalons ont été utilisés : un monocristal d'anglésite naturelle ($PbSO_4$ - Pb : 32 %) et deux monocristaux synthétiques $KNbO_3$ (Nb : 51.61 %) et NdGaO (Nd : 55.06 %). Les données des étalons et des échantillons ont été traitées sur ordinateur à l'aide du programme EMPADR VII (2) pour les corrections de temps mort, d'absorption, de rétrodiffusion et de fluorescence. Le temps de mesure fixé à 60 sec. a permis d'obtenir des comptages étalons d'environ 100.000 coups pour Pb et Nb et de 400.000 pour Nd. Les échantillons et les étalons ayant subi un polissage (au diamant) de même qualité optique et ayant été recouverts d'un film conducteur de carbone de même épaisseur (200 Å), les incertitudes sur les teneurs des éléments analysés ont été déduites de courbes d'erreurs statistiques tenant compte des comptages totalisés sur les étalons et les échantillons (3).

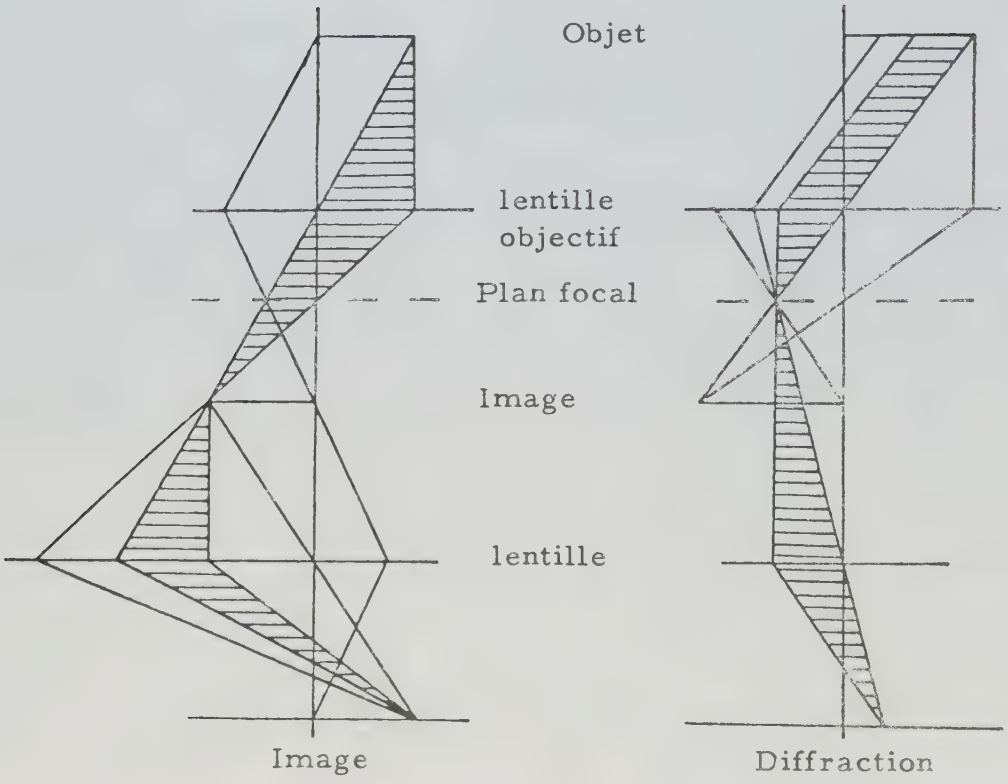
II-I-B-3 Microscope électronique

Formation des images

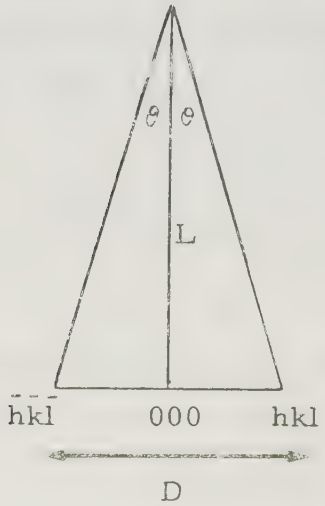
Les lentilles électromagnétiques ont, sur la trajectoire des électrons, une influence semblable à celle des lentilles optiques sur les rayons lumineux : les électrons issus d'un point objet passent par le même point imagé. Les électrons ayant, avant la lentille, des trajectoires parallèles sont focalisés en un point du plan focal (schéma Ia et Ib).

Schéma I

Microscopie et diffraction électronique



Ia Ib



Diffraction de Bragg

Ic

Diagramme de diffraction

Les échantillons sont constitués par de petits cristaux. On sélectionne ceux qui présentent une orientation intéressante à l'aide de clichés de diffraction.

La très petite longueur d'onde associée aux électrons (0,037 Å pour 100 kV) correspond à un angle de diffraction très faible, plus faible même que la valeur de l'écart à Bragg permettant la diffraction. En position symétrique, chaque famille de plans donnera deux taches de diffraction symétriques par rapport à la tache centrale (faisceau direct) que l'on indexera h k l et $\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l}$, schéma Ic.

La relation $2d \sin\theta_B = \lambda$ peut s'écrire $2\, d_{hkl}.\theta_B = \lambda$

Le schéma Ic montre la relation entre la dimension du diagramme et la valeur de θ_B : θ_B étant faible on a : $\frac{D}{2}\,\theta_B = L$

D étant la distance entre deux taches symétriques,

L, longueur de caméra, est fixé par la construction du microscope.

En éliminant θ_B on obtient $Dd = L\,\lambda = K$ (constante).

Cette constante se détermine par étalonnage à l'aide d'un composé dont les d_{hkl} sont bien connus (Al, MgO, DyO_3).

Une différence importante entre les deux optiques est due à la trajectoire hélicoïdale des électrons dans la lentille électromagnétique. L'image subit une rotation par rapport à l'axe de la lentille qui dépend du grandissement et des caractéristiques de l'appareil.

Les lentilles électromagnétiques ont les mêmes défauts que les lentilles optiques : astigmatisme (que l'on peut corriger par l'action de bobines de compensation), aberrations chromatiques et de sphéricité que l'on ne sait pas corriger. Les instabilités mécaniques et électriques contribuent en outre à limiter la résolution de l'appareil. La résolution entre points est donnée par $d = 0,6\,\lambda^{3/4}\,Cs^{1/4}$ Cs est le coefficient d'aberration sphérique et λ la longueur d'onde des électrons (à 100 V $\lambda = 0,037$ Å).

Les lentilles ayant actuellement un coefficient d'aberration sphérique de l'ordre de 1,2 mm, la résolution à 100 kV est d'environ 3 A.

Contraste des images

En microscopie électronique le contraste est souvent faible. Les objets cristallins diffractent le faisceau d'électrons sur chaque famille de plans en position voisine de Bragg. L'introduction d'un diaphragme dans le plan focal de la lentille va permettre de sélectionner le faisceau formant l'image : le faisceau direct donne l'image dite en fond clair, un faisceau diffracté donne l'image dite en fond sombre. Les variations d'orientation des plans cristallins (dues aux défauts, aux désorientations des grains etc ....) se traduisent par des variations d'intensité dans l'image.

Le domaine de la haute résolution est celui des appareils dont la résolution est de quelques Å, c'est-à-dire de l'ordre des espacements des plans réticulaires. Pour obtenir une image traduisant les variations de densité de charge de l'objet il faut utiliser l'interférence de deux ou de plusieurs faisceaux. On évite ainsi la perte d'information de la méthode précédente où un seul faisceau formait l'image. On obtient des séries de franges que l'on peut corréler avec la structure cristallographique. Pour obtenir un contraste dans l'intensité on défocalise l'image : l'observation des franges se fait légèrement en dehors du plan image. Une trop forte défocalisation brouille l'image. La valeur optimale se situe au voisinage de 1000 Å.

III-II RESULTATS

II-II-A Etude cristallographique

II-II-A-1 Etude de la nature et de la symétrie des cristaux

L'analyse par R.X. a mis en évidence la présence dans les différents bains d'un ou de deux types structuraux suivants : fergusonite (violets), bronzes quadratiques ou orthorhombiques (blanchâtres) et pyrochlores cubiques (orangés) ou pyrochlores trigonaux (jaunes).

Les pyrochlores trigonaux qui font l'objet de cette étude appartiennent tous à la classe de Laüe $\bar{3}m$. La figure 1 est représentative de ce fait. Les différents types de strate 0 k l enregistrés par la caméra de Weissenberg sont présentés figure 2. De cette figure il ressort que nous avons obtenu cinq surstructures qui sont d'ordre 5, 7, 9, 10. Le pyrochlore cubique est donné comme référence. On note que toutes les taches intenses se superposent, ce qui permet de penser que l'on est en présence d'une famille de polytypes. Dans chaque cuisson il y a au moins deux sortes de surstructures. Les cristaux étant de même forme et de même couleur, il a fallu chaque fois trier les cristaux selon les résultats donnés par la caméra de Weissenberg pour connaitre l'ordre de leur surstructure. De plus ces cristaux syncristallisent souvent de façon presque parfaite en épitaxie suivant le plan (00I).

Les résultats des synthèses sont groupés dans le tableau 1. Il en ressort que les surstructures d'ordre 5 et 10 n'ont été obtenues qu'à la suite d'une précuisson suivie d'une cristallisation en présence d'un fondant de composition 4 PbO - $6PbF_2$ alors que toutes les autres phases peuvent être obtenues directement sans passer par l'adjonction de fondant.

II-II-A-2 Etude des diagrammes de Debye-Scherrer de cristaux broyés.

Pour chacune des surstructures précitées, des diagrammes de D.S. ont été enregistrés à partir de monocristaux testés par la caméra de

Fig. II-1

Diagramme de Laue du groupe $\bar{3}m$

a pyrochlore cubique

b surstructure d'ordre 5

c surstructure d'ordre 7

d surstructure d'ordre 9

e surstructure d'odre 10

d surstructure d'odre 11

Fig. II-2 - Diagrammes de Weissenberg représentatifs (a, b, c, d, e, f).

TABLEAU II-I

Résultats des synthèses

Mélange de départ $xPbO/yNb_2O_5$	Type de cuisson	Ions dopants (10 %)	Résultats
2/1	I	-	P9 + P-C
2/1	I'	-	P9 + P11
2/1	I''	-	P11 + P-C
2/1	I'''	-	P7 + P-C
2,5/1	I	-	P9 + P7
2,5/1	I'	-	P9 + P7
2,5/1	I''	-	P9
2,5/1	I'''	-	P7
2,5/1	III	-	P10
2/1	I	Ca^{2+}	P9 + P-C
2/1	I	Sr^{2+}	P11 + B_o
2/1	I	Ba^{2+}	P9 + B_q
2,5/1	I	Ba^{2+}	P7 + B_q
2/1	II	Nd^{3+}	P5 + F
2,5/1	I''	Na^{+}	P7 + P-C
2,5/1	III	K^{+}	P10 + P-C

Pn pyrochlores trigonaux de surstructure d'ordre n

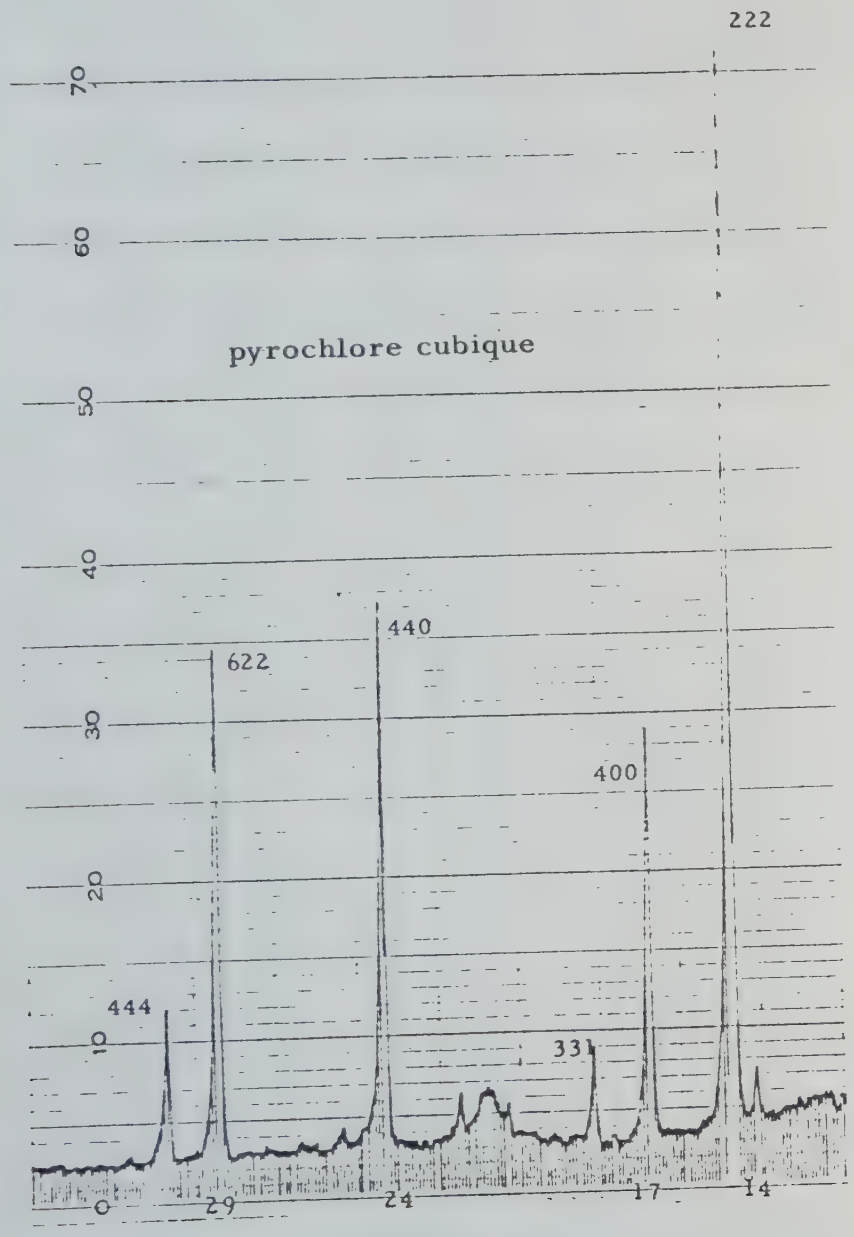
P-C pyrochlore cubique

B_q bronze quadratique

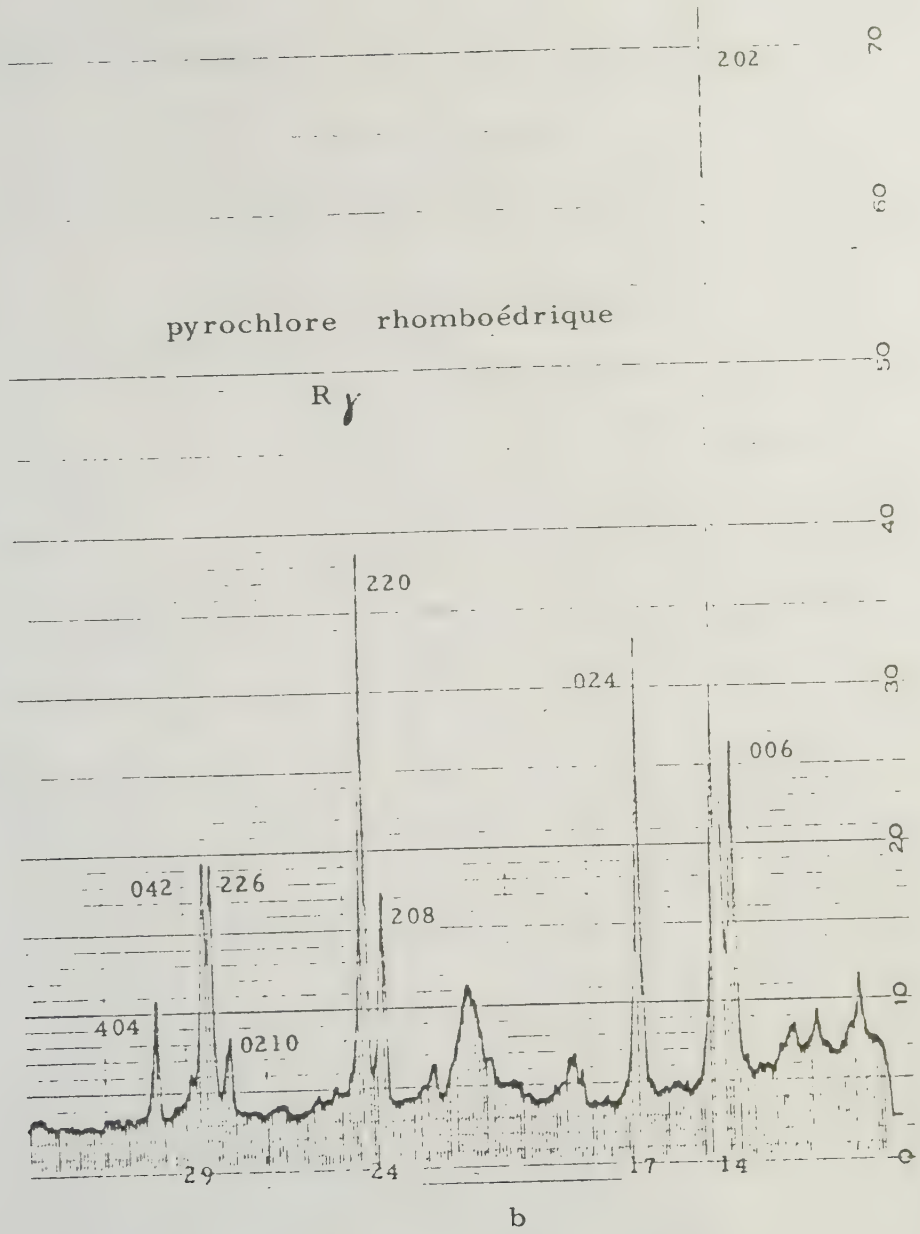
B_o bronze orthorhombique

F fergusonite

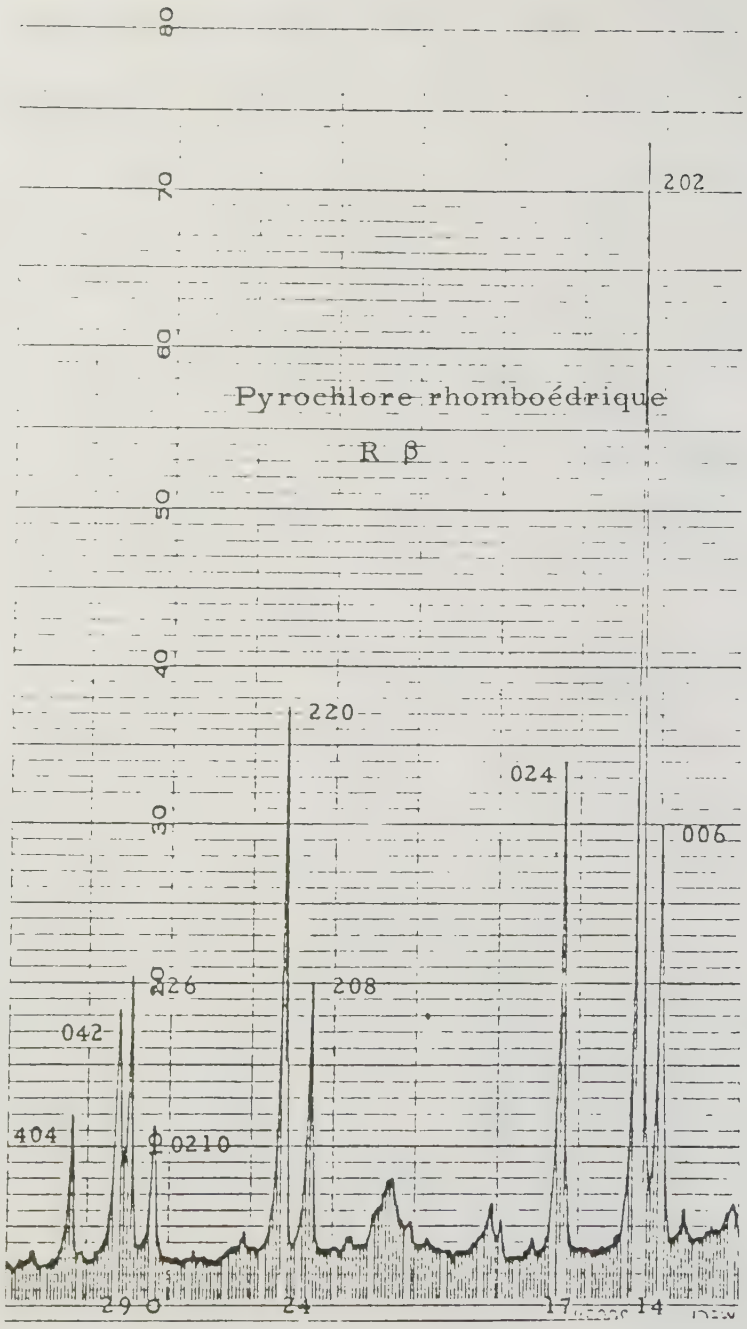
- non dopé


222
70
60
pyrochlore cubique
50
40
622
440
30
400
20
444
10
331
0
29
24
17
14

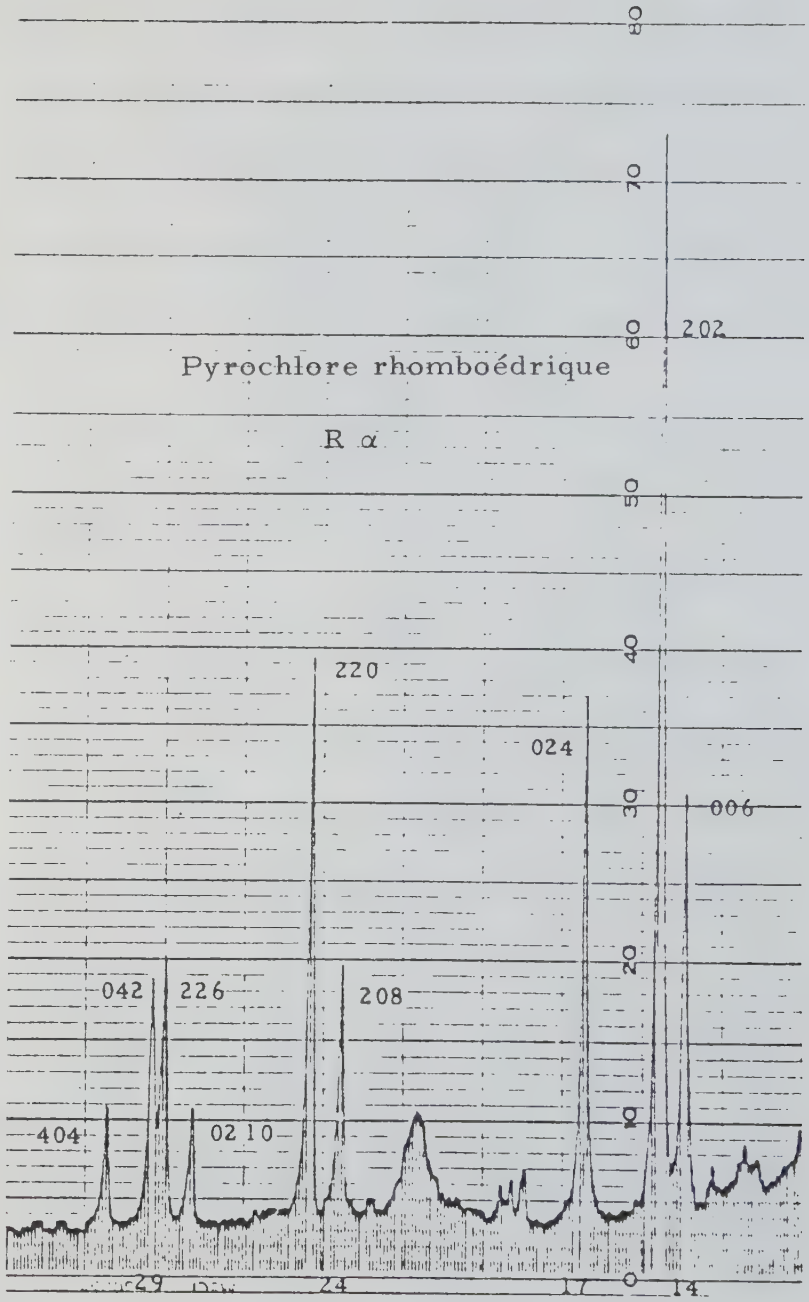
a


202
70
60
pyrochlore rhomboédrique
R γ
50
40
220
024
30
006
042
226
208
20
404
0210
10
0
29
24
17
14

b



c



d

Fig. II. 3 - Comparaison des diagrammes de poudre des pyrochlores cubique (a) et rhomboédriques (b, c, d).

Weissenberg, puis broyés. Ces cristaux se détruisent soit en faveur de phases rhomboédriques pures que nous nommerons R_α, R_β, R_γ, soit en un mélange de phases $R_\beta + R_\gamma$ ou de phases R_γ et de pyrochlore cubique (P-C).

Les résultats sont groupés dans le tableau II ainsi que les compositions chimiques des différents cristaux. Les paramètres hexagonaux des phases R ont été affinés par la méthode des moindres carrés.

R_α $a = 7,452 \pm 0,002$ $\quad c = 19,24 \pm 0,01$ Å

R_β $a = 7,460 \pm 0,002$ $\quad c = 19,06 \pm 0,01$ Å

R_γ $a = 7,464 \pm 0,002$ $\quad c = 18,88 \pm 0,01$ Å

Les distances interréticulaires de ces phases sont présentées dans le tableau III ainsi que celles du pyrochlore cubique (1). Le tableau III est illustré par la (fig. 3) qui groupe les diagrammes de D.S. des quatre phases pures.

Il est à souligner que les cristaux de surstructure 11 quel que soit le temps de broyage (1', 10' ou 20') lorsqu'ils proviennent d'un même bain donnent toujours des D.S. reproductibles. Le facteur temps a mis en évidence la destruction d'un cristal 11_2 en un cristal de symétrie cubique. Parallèlement un cristal de surstructure 7 a évolué pour donner un cristal représentatif de la phase R_β. Pour le deuxième cas les strates 0 k l du cristal avant et après transformation sont présentées (fig. 4). Les transformations ont demandé environ deux ans.

Une étude sur poudre a mis en évidence que les trois phases R_α, R_β, R_γ présentent un léger domaine de solution solide (seul le paramètre c est sensible à la variation de composition). Les mélanges ont été portés 1 heure à 1200°C après avoir été pastillés à 250 Kg/cm^2. Les compositions de départ et les résultats sont consignés dans le tableau IV.

TABLEAU .I-II

Compositions et phases obtenues après broyage des diverses surstructures.

Ordre de Surstructure	Phases obtenues après broyage	Composition
5	R_{α}	$Pb_{2,38 \pm 0,03}$ $Nd_{0,15 \pm 0,03}$ $Nb_{2 \pm 0,03}$ $O_{7,60}$
7	R_{β}	$Pb_{2,29 \pm 0,02}$ $Nb_{2 \pm 0,02}$ $O_{7,29}$
9_1	$2/3\ R_{\beta} + 1/3\ R_{\gamma}$	$Pb_{2,12 \pm 0,02}$ $Nb_{2 \pm 0,03}$ $O_{7,12}$
9_2	R_{γ}	$Pb_{2,05 \pm 0,03}$ $Nb_{2 \pm 0,02}$ $O_{7,05}$
10	R_{α}	-------
11_1	R_{γ}	$Pb_{2,02 \pm 0,03}$ $Nb_{2 \pm 0,02}$ $O_{7,02}$
11_2	$2/3\ R_{\gamma} + P - C$	-------
11_3	$1/3\ R_{\gamma} + 2/3\ P\text{-}C$	$Pb_{1,98 \pm 0,03}$ $Nb_{2 \pm 0,02}$ $O_{6,98}$

------ Ces cristaux n'ont pu être étudiés car de taille insuffisante

TABLEAU II-III

Diagrammes de poudre de pyrochlores de symétrie cubique et de symétrie trigonale.

Symétrie cubique				Symétrie trigonale									
				R_γ				R_β			R_α		
hkl	d_{hkl}obs	d_{hkl}cal	I/I_o	hkl	d_{hkl}obs	d_{hkl}cal	I/I_o	d_{hkl}obs	d_{hkl}cal	I/I_o	d_{hkl}obs	d_{hkl}cal	I/I_o
311	3,17	3,17	5	006	3,15	3,15	20	3,17	3,18	15	2,21	2,21	25
222	3,04	3,03	100	202	3,06	3,06	100	3,06	3,06	100	3,06	3,06	100
400	2,629	2,627	30	024	2,666	2,667	40	2,673	2,674	40	2,679	2,680	50
331	2,412	2,411	10										
440	1,858	1,858	40	208	1,905	1,906	15	1,917	1,917	15	1,928	1,928	20
				220	1,866	1,866	50	1,864	1,865	35	1,623	1,623	30
				0210	1,631	1,630	5	1,642	1,642	5	1,653	1,653	10
622	1,584	1,584	40	226	1,605	1,605	20	1,609	1,609	15	1,611	1,611	25
				042	1,593	1,593	20	1,593	1,592	20	1,591	1,591	15
444	1,517	1,517	10	404	1,529	1,529	10	1,529	1,530	10	1,529	1,528	15

TABLEAU II-IV

Domaines des solutions solides

Composition de départ	Phases en présence	Paramètres en (Å)
2,5 $PbO-Nb_2O_5$	R_α	a = 7,45 c = 19,25
2,375 $PbO-Nb_2O_5$	$R_\alpha + R_\beta$	R_α : a = 7,45 c = 19,18 R_β : a = 7,46 c = 19,12
2,25 $PbO-Nb_2O_5$	R_β	a = 7,46 c = 19,05
2,125 $PbO-Nb_2O_5$	$R_\beta + R_\gamma$	R_β : a = 7,46 c = 19,05 R_γ : a = 7,46 c = 18,92
2 $PbO-Nb_2O_5$	R_γ	a = 7,46 c = 18,85

II-II-A-3 Conclusion

Des figures 2 et 3 ainsi que du tableau III, il ressort que les différentes surstructures sont peu déformées par rapport à la maille cubique idéale pyrochlore. Les taches intenses des différents réseaux se superposent rigoureusement. Cette analogie apparaît aussi entre les diagrammes de poudre .

II-II-B- Etude cristallographique

II-II-B-1 Description de la structure pyrochlore

La structure pyrochlore cubique F d3m se présente, suivant un des axes ternaires comme une succession de couches d'octaèdres A, B, C semblables à ceux des bronzes de tungstène hexagonaux, entre lesquels s'intercalent des octaèdres isolés couchés a, b, c partageant avec les précédents leurs six sommets. Le paramètre est de l'ordre de 10,5 Å.

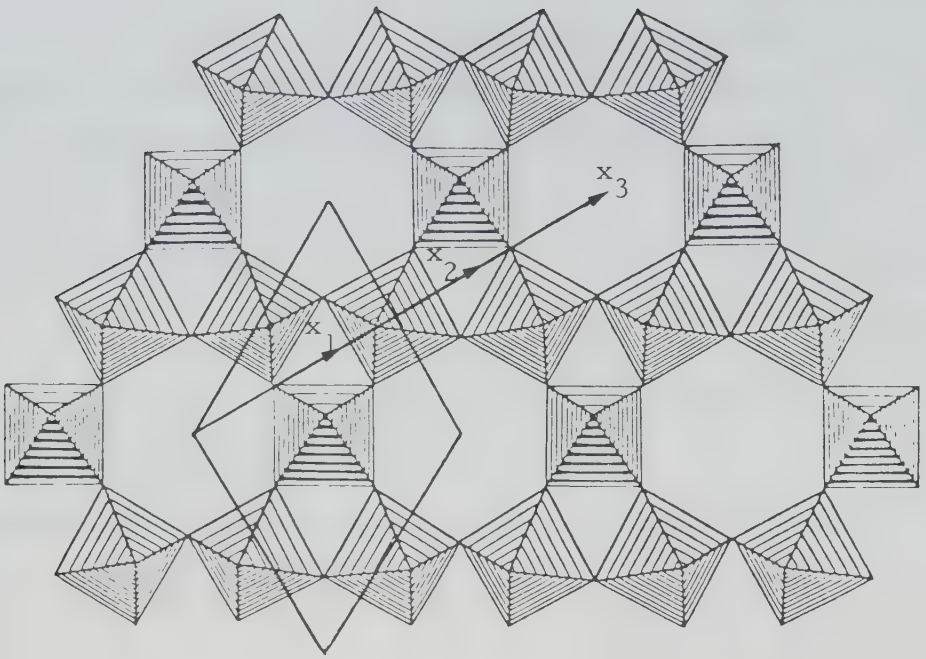
On peut donc décrire le pyrochlore comme un empilement rhomboédrique dont la séquence serait aAbBcC. Les atomes de plomb se logent dans les cavités ainsi délimitées et se trouvent dans le rapport 3Pb/1Nb dans les couches a, b, c et 3Nb/1Pb dans les couches A, B, C.

La périodicité des feuillets NbO_6 de la structure pyrochlore s'obtient à partir de trois feuillets $(NbO_4)_n$ qui ont subi respectivement les translations x_1, x_2, x_3. La translation correspondant à x_3 place le feuillet $(NbO_4)_n$ de telle manière que la projection suivant 111 se superpose au feuillet de départ (fig. 5).

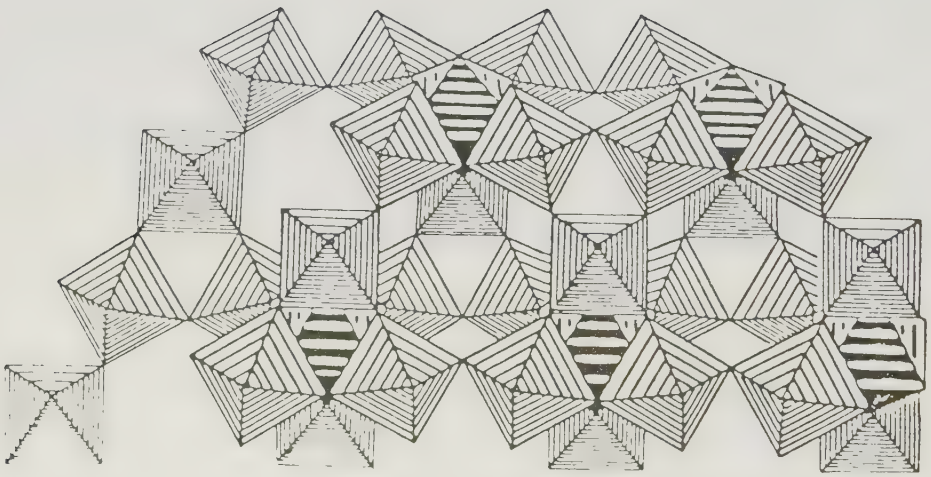
II-II-B-2 Description des enchainements

Dans un premier temps, l'étude de la symétrie et des mailles des cristaux de surstructures 5, 7, 9, 10 et 11 a permis de formuler une hypothèse sur leur séquence d'empilement.

On a trouvé les paramètres et les symétries suivants :



a) Couche A, dérivant d'un bronze



b) Empilement AaB constituant l'enchainement pyrochlore.

Fig. II-5

Surstructure	paramètres		symétrie
5	a = 7,458 ± 0,005	c = 48,06 ± 0,01 Å	rhomboédrique
7	a = 7,470 ± 0,005	c = 66,75 ± 0,01 Å	rhomboédrique
9	a = 7,466 ± 0,005	c = 28,35 ± 0,01 Å	hexagonale
10	a = 7,461 ± 0,005	c = 96,19 ± 0,02 Å	rhomboédrique
11	a = 7,458 ± 0,005	c = 103,30 ± 0,03 Å	rhomboédrique

Dans tous les cas, sauf pour la surstructure d'ordre 9 il s'est avéré qu'il fallait tripler le paramètre c déduit des enregistrements photographiques.

Il est possible d'expliquer ces résultats en considérant ces composés comme formés de n couches de type pyrochlore (n étant l'ordre de la surstructure) suivies d'une faute d'empilement qui consiste à omettre les trois couches suivantes.

On arrive ainsi pour les cinq surstructures à des séquences d'empilement parallèles à l'axe c telles que :

5 /aAbBc/bBcCa/cCaAb/

7 /aAbBcCa/cCaAbBc/bBcCaAb/

9 /aAbBcCaAb/

10 /aAbBc/b'B'c'C'a'/cCaAb/a'A'b'B'c'/bBcCa/c'C'a'A'b'/

11 /aAbBcCaAbBc/bBcCaAbBcCa/cCaAbBcCaAb/

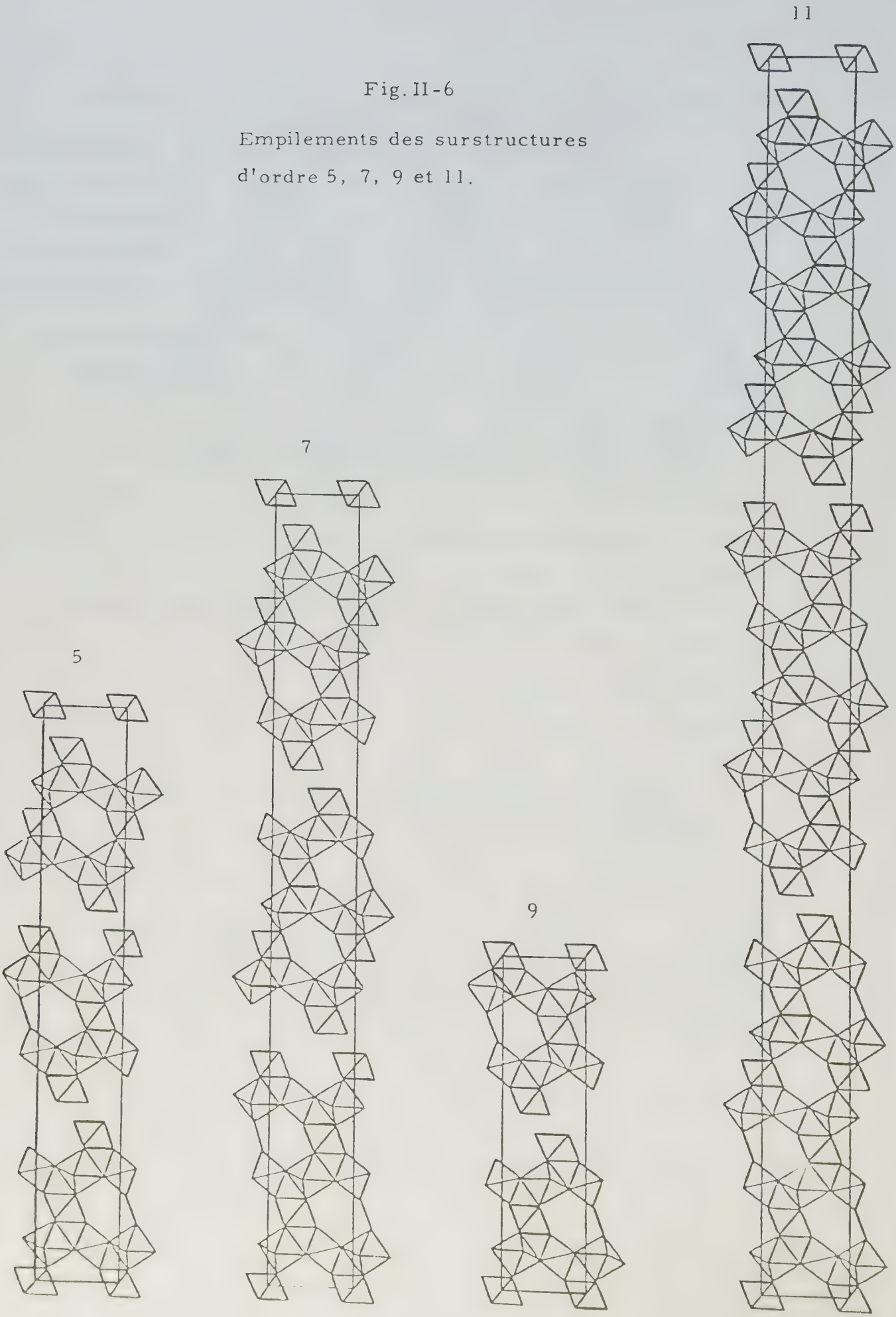
Ces empilements sont figurés par les schémas de la figure 6.

Ces empilements ne rendent pas entièrement compte de la composition chimique bien que, en ligne générale, la teneur en plomb soit d'autant plus élevée que la séquence est courte. Toutefois on a mis en évidence deux surstructures d'ordre 9 de composition différente et une composition pouvant présenter deux surstructures d'ordre 9 et 11.

Compte tenu de la symétrie de la surstructure d'ordre 10 il faut la faire dériver de l'empilement imparfait de deux cristaux à surstructure d'ordre 5.

Fig. II-6

Empilements des surstructures d'ordre 5, 7, 9 et 11.



Les densités mesurées par la méthode de la poussée d'Archimède, ceci à partir d'une très faible quantité de monocristaux, vu la difficulté d'isoler ces derniers, sont :

surstructure 7 = 7,8 $\pm$ 0,2

surstructure 9 = 7,7 $\pm$ 0,2

Les densités étant mesurées par défaut ceci nous conduit à 9 groupements formulaires par maille pour la première et 7 x 3 pour la deuxième ce qui est en accord avec l'hypothèse exposée.

Nous avons voulu confirmer ce schéma en affinant les positions des atomes des cristaux à surstructure 9 dont la maille a des dimensions accessibles. Malheureusement, peut-être en raison de la valeur élevée du coefficient d'absorption linéaire (μ pour la radiation du molybdène = 450/cm), l'affinement, dans le groupe le plus satisfaisant P3ml, n'a pu être abaissé au dessous de 20 %.

II-II-B-3 Conclusion

Ces résultats sont à rapprocher de ceux exposés oralement au "5th European Crystallographic Meeting" de Copenhague en Août 1979 par H. Bernotat-Wulf et W. Hoffmann. Ils en diffèrent cependant par la mise en évidence de deux autres empilements : celui d'ordre 11 et celui d'ordre 5 dopé au néodyme ; ainsi que par la mise en évidence du cristal noté 9_1 de composition différente de $Pb_2Nb_2O_7$ bien que les diagrammes de Weissenberg soient superposables.

II-II-C Etude par microscopie et diffraction électroniques

II-II-C-1 Description des images

Plusieurs cristallites de chaque surstructure d'ordre 5, 7, 9_1 et 9_2 ont été étudiés.

Les diagrammes de diffraction de la surstructure 5 présentent des renforcements suivant l'axe c des seules taches multiples d'ordre 5, de manière analogue aux diagrammes de Weissenberg. Par contre ceux

résultant de la surstructure 9 présentent, en plus des renforcements des taches d'ordre 9, des renforcements des taches multiples d'ordre 4 et 5 (figure 7). Un phénomène analogue est enregistré pour les diffractions de la surstructure 7; nous ne l'avons pas encore expliqué.

Les résultats obtenus à partir des images de réseau vérifient une partie de notre hypothèse. En effet dans trois cas on observe des franges régulièrement espacées dont l'interfrange est caractéristique de l'épaisseur du bloc de la surstructure considérée 16 Å (ordre 5) (fig.8), 22 Å (ordre 7) (fig.9) et 28 Å (ordre 9_2) (fig. 10). Mais il a aussi été mis en évidence pour la surstructure d'ordre 7 une image à franges irrégulières (fig. 11). Les distances entre les franges correspondent à des blocs d'ordres pairs avec 19 Å (ordre 6) et 25 Å (ordre 8). Les cristaux de surstructure 9_1, présentent, quant à eux, toujours des franges irrégulières caractéristiques de blocs d'ordres pairs avec 19 Å (ordre 6), 25 Å (ordre 8), 32 Å (ordre 10) et 38 Å (ordre 12) (fig. 12).

Ces parties de cristaux à empilements réguliers sont donc parsemées de blocs irréguliers formés d'un nombre de couches paires qui impliquent un mélange de défauts mettant en contact des couches denses en plomb ou des couches denses en niobium, ce qui peut être schématisé par exemple comme suit :

/aAbBcC/BcCaAbBc/bBcCaA/CaAbBb/

blocs : 6 8 6 6

Enfin, dans les blocs de surstructure apparaissent parfois des franges fines qui sont caractérisées par la distance 6 Å qui correspond à l'espacement de plans denses en plomb (fig. 12).

II-II-C-2 Conclusion

De ces images complexes il ressort que tous les cristaux se présentent sous forme de polytypes bien ordonnés par rapport à l'axe c mais que l'on a souvent des blocs de tailles différentes en épitaxie, ce qui entraine des variations de composition.

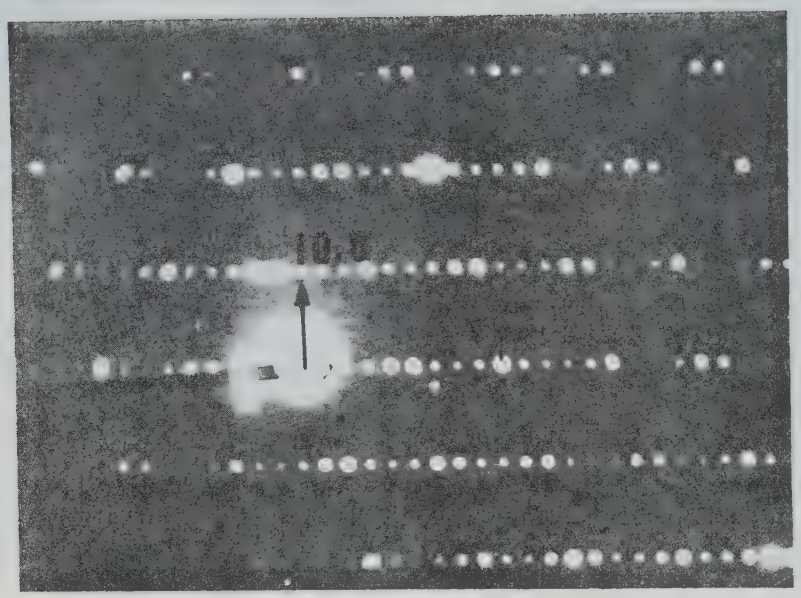


Fig. II-7 - Diagramme de diffraction d'un cristal de surstructure 9

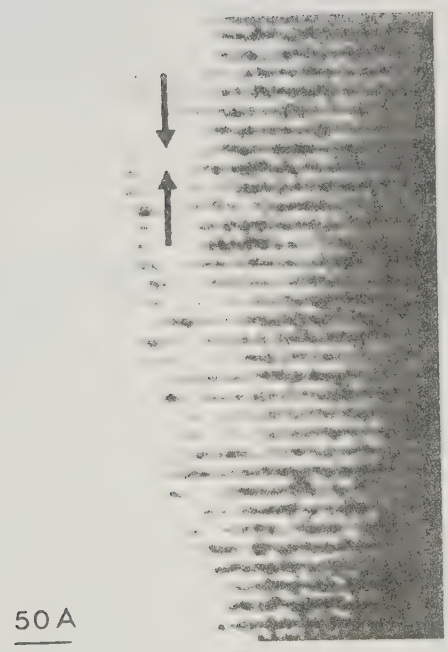


Fig. II-8 - Image de réseau d'un cristal de surstructure 5

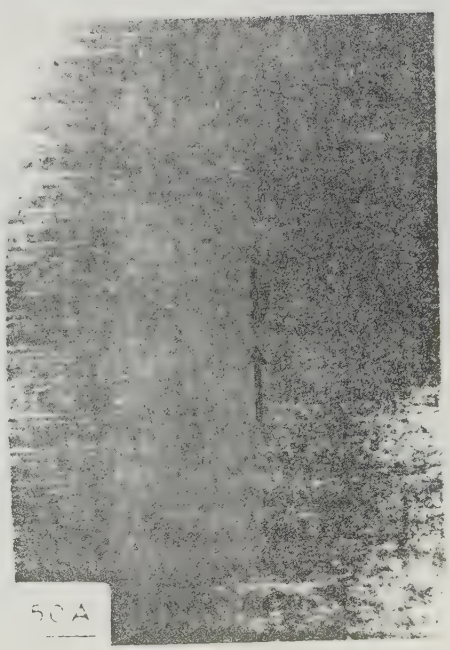


Fig. II-9 - Image de réseau d'un cristal de surstructure 7

Fig. II-10 - Image de réseau d'un cristal de surstructure 9_2

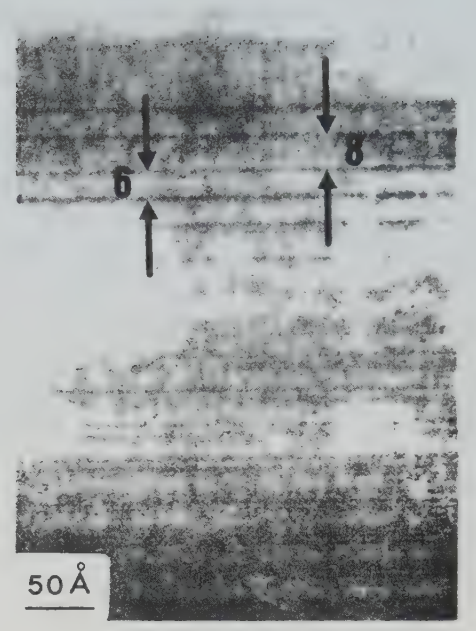


Fig. II-11 - Image de réseau d'un cristal de surstructure 7

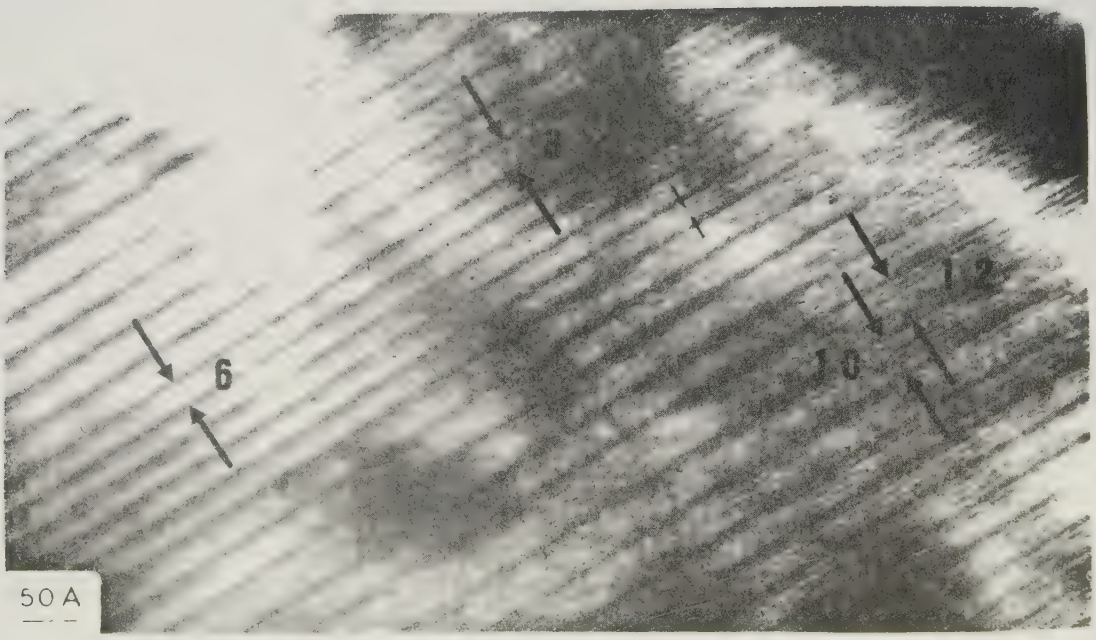


Fig. II-12 - Image de réseau d'un cristal de surstructure 9_1

Ceci explique que lors de l'étude structurale d'un cristal 9_1, le facteur de reliabilité se fixe à 20 % aussi bien pour l'hypothèse de plans de cisaillement denses en plomb que pour l'hypothèse de plans de cisaillement denses en niobium.

II-III - CONCLUSION

La synthèse et l'étude de cet ensemble de niobates de plomb conduisent à la description de six phases nouvelles. Elles sont constituées de blocs de type pyrochlore cubique déformé séparés par des cisaillements de période variable qui sont denses soit en niobium, soit en plomb l'épaisseur des blocs n'étant pas directement reliée à la composition chimique.

Il semble que le mode de préparation utilisé n'ait pas favorisé la synthèse d'empilements suffisamment réguliers pour permettre une étude aux rayons X sur monocristal. Les intensités recueillies lors des enregistrements ne sont que le reflet global des empilements à l'échelle macroscopique et conduisent à la détermination de la position d'un atome mixte plomb-niobium avec impossibilité de localiser les atomes d'oxygène.

Des enregistrements d'une durée de 48 heures avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène filtré par un monochromateur n'ont pas révélé l'inhomogénéité des blocs du polytype.

Ceci est expliqué par l'examen en microscopie électronique qui montre que la succession des blocs à nombre de couches impair (7 par exemple) est interrompu par des blocs d'ordre pair (6 et 8) dont la moyenne redonne l'ordre des blocs impair.

Ces cristaux se détruisent tant dans le temps que par broyage au profit de phases rhomboédriques ou cubiques. Les phases rhomboédriques présentent toutes de légères solutions solides mais leurs paramètres ne sont pas reliables à l'ordre des blocs formant les cristaux dont elles dérivent.

La formation de polytypes est liée à la présence du plomb puisque dès qu'il est substitué par 10 % par un alcalin (Na ou K), un alcalino-terreux (Ca, Sr ou Ba) ou du néodyme une autre phase apparait concurrentiellement.

CHAPITRE III

ETUDE SPECTROSCOPIQUE PAR ABSORPTION INFRA-ROUGE ET DIFFUSION RAMAN DES COMPOSES DE STRUCTURE PEROVSKITE ET GRENAT

Compte tenu de l'importance croissante des composés que nous avons étudiés, il nous a paru intéressant d'essayer d'apporter des renseignements complémentaires aux études structurales par une étude vibrationnelle poussée, faisant appel à la spectroscopie d'absorption infra-rouge et de diffusion Raman.

Nous avons limité notre étude aux seuls aluminates et gallates de terres rares de structure pérovskite ou grenat ; nos composés de structure pyrochlore présentent en effet des mailles cristallines trop complexes pour qu'une telle étude apporte des renseignements intéressants, en l'absence de données suffisamment précises dans la littérature sur des mailles pyrochlores idéales ou non.

Les composés de structure pérovskite (1, 9) et grenat (10, 18) ont été l'objet de travaux publiés dans la littérature tant en absorption infra-rouge qu'en diffusion Raman, mais aucun calcul de champ de force n'a été effectué et l'interprétation des spectres de grenats diffère d'un auteur à l'autre. Nous avons donc tout d'abord considéré les aluminates et les gallates de structure pérovskite ABO_3, présentant des déformations rhomboédrique ou orthorhombique et nous avons effectué une analyse en coordonnées normales pour chaque type structural. Puis nous avons étudié les composés de structure grenat ; la série isomorphe dont nous disposions ainsi que l'existence de solutions solides d'alumino-gallates, se prétaient

bien à une étude spectroscopique expérimentale ; par contre, l'importance de la maille cristalline ne permettait pas d'envisager une analyse en coordonnées normales ; nous nous sommes donc limité à une étude comparative des spectres des différentes phases isomorphes.

III-I - CONDITIONS EXPERIMENTALES

III-I-A - Spectroscopie d'absorption infra-rouge

Les spectres d'absorption infra-rouge de tous les composés étudiés ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 580 pour la gamme des fréquences comprises entre 4000 et 180 cm^{-1}. L'appareil, muni d'un dispositif de purge, permet d'éliminer les bandes d'absorption dues à la vapeur d'eau et au gaz carbonique.

Les échantillons étaient sous forme de poudre pastillée dans de l'iodure de césium. Pour chacun des composés, nous avons enregistré des spectres de plusieurs échantillons, à des proportions variables de divers produits,dans le solvant, de manière à assurer la reproductibilité des résultats.

III-I-B - Spectroscopie de diffusion Raman

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés avec un spectromètre CODERG PH 1 en utilisant des sources laser (argon/krypton ou krypton) de SPECTRA PHYSICS, à puissance variable comprise entre 600 mW et 400 mW pour des longueurs d'onde comprises respectivement entre 6471 Å et 4880 Å.

Le spectre de $NdGaO_3$ a été aimablement enregistré à la firme D.I.L.O.R. par Madame Da Silva sur un spectromètre BRUKER RCI à triple monochromateur muni d'un dispositif d'accumulation de données, en utilisant une source laser hélium-néon de longueur d'onde 6328 Å avec une puissance de 15 mW.

Les échantillons étaient, sous forme de poudre placés dans des tubes capillaires.

La résolution est de l'ordre de 1 à 2 cm^{-1} pour l'ensemble des spectres.

III-II - ETUDE VIBRATIONNELLE DES PEROVSKITES

Nous allons présenter tout d'abord l'étude théorique des vibrations de la maille pérovskite idéale et des mailles déformées par les méthodes de Bhagavantam (20) et de Halford (21). Puis, nous analyserons les spectres vibrationnels expérimentaux pour lesquels nous proposerons une attribution ; enfin, l'analyse en coordonnées normales, nous donnera le champ de force des composés étudiés et les schémas des modes normaux de vibration.

III-II-A- Etude théorique

III-II-A-1- Généralités

Les composés de formule ABO_3 de structure pérovskite cubique idéale, appartiennent au groupe d'espace Pn3m (O_h^1) et possèdent une seule unité formulaire par maille. Le dénombrement théorique des vibrations d'un tel composé est bien connu (19) il y a 4 modes optiques triplement dégénérés :

$$\Gamma = 4\,F1u + F2u \qquad \text{avec} \quad \Gamma_{ac} = F1u$$

$$\text{donc} \quad \Gamma_{op} = 3\,F1u + F2u$$

$$(I.R) \quad (i)$$

I.R. : actif en infra-rouge
i : inactif

Les spectres de vibration présentent donc 3 bandes d'absorption infra-rouge et aucune raie en diffusion Raman.

Les mouvements correspondants à ces 4 modes ont été étudiés par analyse en coordonnées normales (19) et sont représentés sur la figure (1). La fréquence γ_1 correspond à un mouvement d'élongation des liaisons B-O ; γ_2 à une déformation des angles O-B-O ; γ_4 à une déformation du plan médian ; γ_3 correspond à une vibration de réseau (déplacement des cations A par rapport au réseau des ions B et O).

Pour les composés présentant une structure pérovskite déformée, la symétrie du cristal s'abaisse ce qui conduit à une levée de dégénérescence des

modes initiaux (effet de champ statique) ; de plus le couplage des vibrations des octaèdres dans la maille cristalline produit aussi un effet d'éclatement de bandes (effet dymanique). Il faut noter aussi que certains mouvements de l'octaèdre ne sont pas possibles dans la pérovskite idéale mais peuvent l'être dans les mailles pérovskites déformées.

Nous donnons sur le tableau 1 les structures et les paramètres cristallins des différents composés étudiés présentant une déformation rhomboédrique ou orthorhombique.

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux aluminates de structure D_{3d} et aux gallates de structure C_{2v} mais il existe aussi des pérovskites de lanthanides de structure D_{2h}.

D'après les données cristallographiques, on peut distinguer une progression dans la distorsion par rapport à la maille cubique, cette distorsion s'effectuant en donnant des enchainements non linéaires d'octaèdres réguliers ou des enchainements d'octaèdres déformés.

Dans le tableau II nous donnons un exemple de chaque symétrie précitée.

TABLEAU III-II

Composé		Octaèdre	Dodécaèdre Ln - O	Enchainement octaédrique
$NdAlO_3$ (22)	D_{3d}	irrégulier Angles = 89°30' Al-O = 1,90 Å	irrégulier Ln - O = 2,67 Å	Angles ≠ 180°
$SmAlO_3$ (22)	D_{2h}	irrégulier angles ≠ 89° Al - O ≠ 1,90 Å	irrégulier Ln - O = 2,45 Å	Angles ≠ 180°
$NdGaO_3$ (23)	C_{2v}	irrégulier angles ≠ 90° Ga-O = 1,74 Å = 2,27 Å	irrégulier Ln - O = 2,55 Å	Angles ≠ 180°

Ln-O : distance moyenne des 6 proches voisins
$NdGaO_3$: Ga -O : les distances extrèmes seules sont données.

TABLEAU III-I

Paramètres de maille (Å)

	maille ABO_3		maille vraie	
La Ga O_3	a = b = 3,887 c = 3,883	β = 90°12'	a = 5,487 b = 5,507 c = 7,766	
Pr Ga O_3	a = b = 3,855 c = 3,861	β = 90°30'	a = 5,453 b = 5,495 c = 7,729	
Nd Ga O_3	a = b = 3,856 c = 3,854	β = 90°30'	a = 5,425 b = 5,467 c = 7,708	
La Al O_3	a = 3,788	α = 90°15'	a = 5,353	α = 60°18'
Pr Al O_3	a = 3,762	α = 90°15	a = 5,304	α = 60°19'
Nd Al O_3	a = 3,750	α = 90°18'	a = 5,281	α = 60°21'
Eu Al O_3	a = b = 3,734 c = 3,723	β = 90°05'	a = 5,271 b = 5,292 c = 7,458	
Gd Al O_3	a = b = 3,731 c = 3,722	β = 90°32'	a = 5,247 b = 5,292 c = 7,444	
Dy Al O_3	a = b = 3,720 c = 3,698	β = 91°10'	a = 5,211 b = 5,31 c = 7,396	

III-II-A-2- Dénombrements théoriques des vibrations dans les structures rhomboédrique et orthorhombiques

Ces dénombrements ont été effectués par la méthode de Bhagavantam (20), ce qui nous a conduit aux représentations suivantes :

- Déformation rhomboédrique D_{3d} (Z = 2).

$$\Gamma_{opt} = \underset{(R)}{A1g} + 3\,\underset{(i)}{A2g} + 4\,\underset{(R)}{Eg} + 2\,\underset{(i)}{A1u} + 3\,\underset{(IR)}{A2u} + 5\,\underset{(IR)}{Eu}$$

$$\Gamma_{ac} = A2u + Eu$$

- Déformation orthorhombique C_{2v} (Z = 4).

$$\Gamma_{opt} = \underset{(R, IR)}{14\,A1} + \underset{(R)}{15\,A2} + \underset{(R, IR)}{14\,B1} + \underset{(R, IR)}{14\,B2}$$

$$\Gamma_{ac} = A1 + B1 + B2$$

- Déformation orthorhombique D_{2h} (Z = 4).

$$\Gamma_{opt} = \underset{(R)}{7\,A1g} + \underset{(R)}{7\,B1g} + \underset{(R)}{5\,B2g} + \underset{(R)}{5\,B3g} + \underset{(i)}{8\,Au} + \underset{(IR)}{7\,B1u} + \underset{(IR)}{9\,B2u} + \underset{(IR)}{9\,B3u}$$

$$\Gamma_{ac} = B1u + B2u + B3u$$

R : actif en Raman ; IR : actif en infra rouge ; i : inactif.

Donc on s'attend à trouver sur les spectres vibrationnels :

- pour la symétrie D_{3d} : 5 raies de diffusion Raman et 8 bandes d'absorption infra rouge,
- pour la symétrie C_{2v} : 57 raies de diffusion Raman et 42 bandes infrarouge,
- pour la symétrie D_{2h} : 24 raies de diffusion Raman et 25 bandes d'absorption infra rouge.

III-II-A-3 - Corrélations entre les mouvements de la pérovskite cubique et ceux des pérovskites déformées

Nous avons établi des corrélations en utilisant la méthode d'Halford (21) ; pour ce faire nous avons considéré ce que deviennent dans

les mailles cristallines les mouvements de vibrations d'un octaèdre isolé BO_6 (B = Ga ou Al). Les vibrations de l'octaèdre sont présentées sur la figure 2.

Pérovskite rhomboédrique

Dans cette structure l'atome B est en site S_6 donc on a considéré l'octaèdre BO_6 en site S_6.

Octaèdre isolé O_h		Groupe de site S_6		Cristal D_{3d}
(ν_1) A1g	→	Ag	→	A1g + A2g
(ν_2) Eg	→	2Eg	→	2Eg
(ν_3) F1u	⇀	Au	→	A1u + A2u
		2Eu	→	2Eu
(ν_4) F1u	⇀	Au	→	A1u + A2u
		2Eu	→	2Eu
(ν_5) F2g	⇀	Ag	→	A1g + A2g
		2Eg	→	2Eg
(ν_6) F2u	⇀	Au	→	A1u + A2u
		2Eu	→	2Eu
(T) F1u	⇀	Au	→	A1u + A2u (T)
		2Eu	→	2Eu (T)

Pérovskite orthorhombique C_{2v}

Dans ce cas l'atome B est en site C_1.

Octaèdre isolé O_h		Groupe de site C_1		Cristal C_{2v}
(ν_1) A1g	→	A	→	A1 +A2+ B1+ B2
(ν_2) Eg	→	2A	→	2A1+ 2A2+ 2B1+ 2B
(ν_3) F1u	→	3A	→	3A1+ 3A2+ 3B1+ 3B
(ν_4) F1u	→	3A	→	3A1 + 3A2+ 3B1+ 3B
(ν_5) F2g	→	3A	→	3A1+ 3A2+ 3B1+ 3B
(ν_6) F2u	→	3A	→	3A1 + 3A2+ 3B1+ 3B
(T) F1u	→	3A	→	3A1 + 3A2+ 3B1+ 3B
				(T) (T) (T)

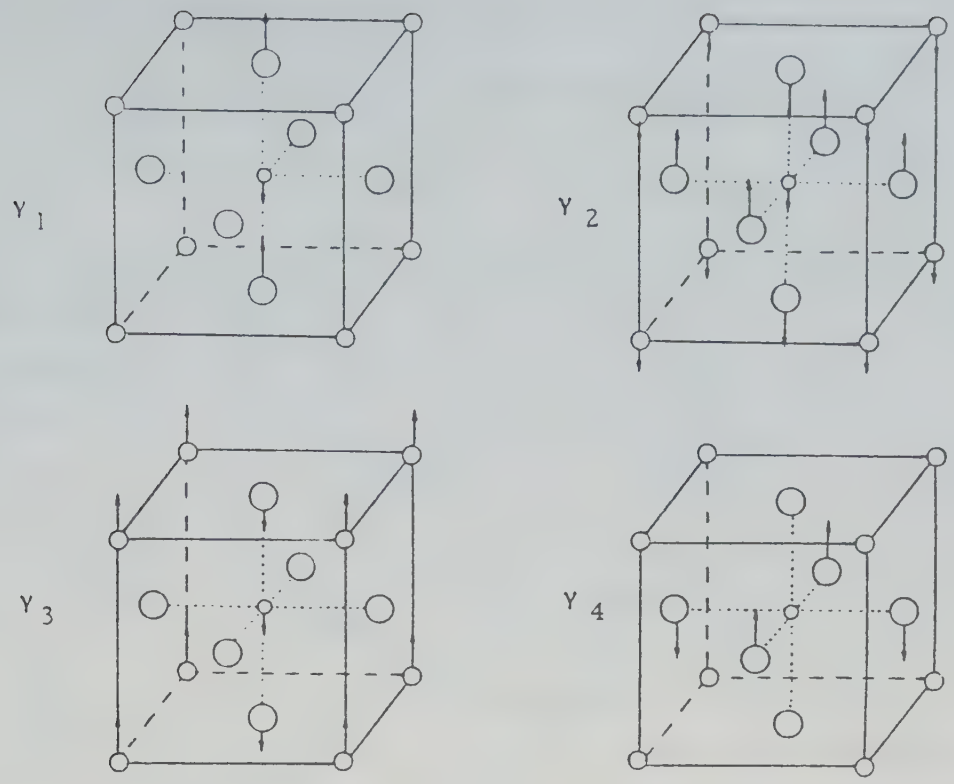


Fig. III-1 - Schémas de vibration de la pérovskite

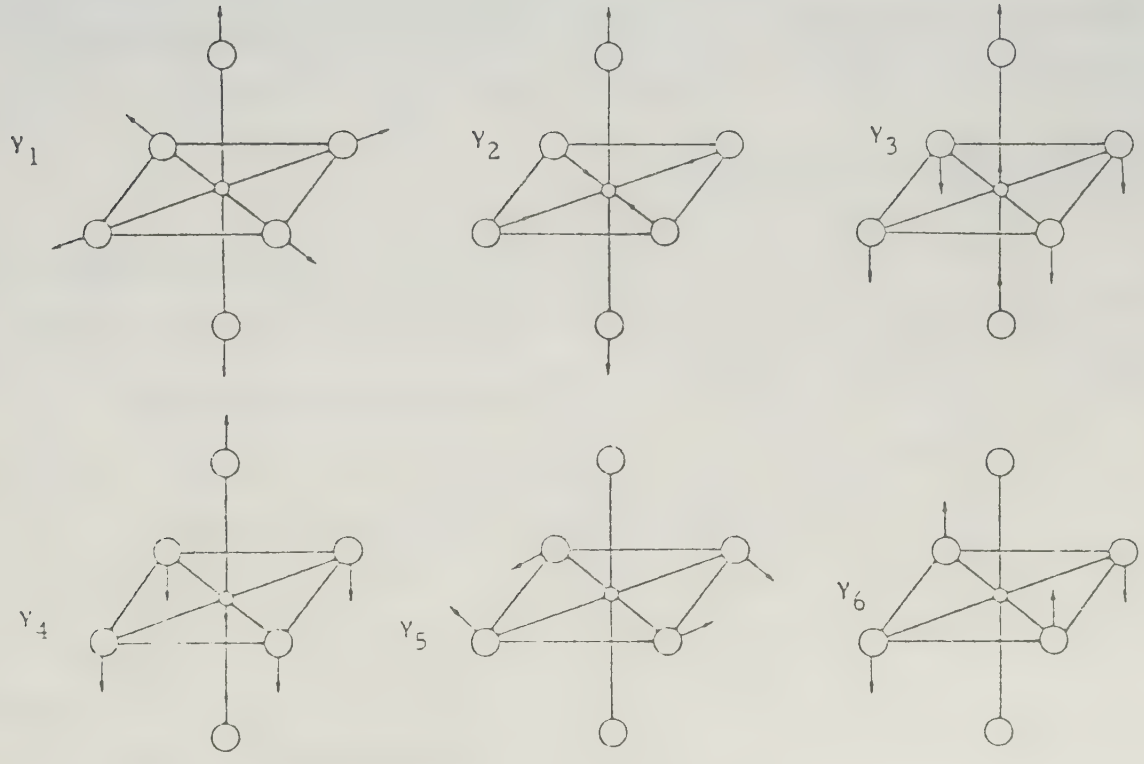


Fig. III-2 - Schémas de vibration de l'octaèdre

Pérovskite orthorhombique D_{2h}

Dans ce cas l'atome B est en site C_i.

Octaèdre isolé O_h		Groupe de site C_i		Cristal D_{2h}
(ν_1) A1g	→	Ag	→	Ag + B1g + B2g + B3g
(ν_2) Eg	→	2Ag	→	2Ag+2B1g+2B2g+2B3g
(ν_3) F1u	→	3Au	→	3Au+3B1u+3B2u+3B3u
(ν_4) F1u	→	3Au	→	3Au+3B1u+3B2u+3B3u
(ν_5) F2g	→	3Ag	→	3Ag+3B1g+3B2g+3B3g
(ν_6) F2g	→	3Au	→	3Au+3B1u+3B2u+3B3u
(T) F1u	→	3Au	→	3Au+3B1u+3B2u+3B3u

Nous avons récapitulé ces différents résultats sur le tableau III. Nous pouvons ainsi voir par exemple que le mouvement correspondant à la fréquence ν_1 de l'octaèdre, qui est impossible dans la pérovskite cubique, donne 2 ou 4 fréquences selon la symétrie de la pérovskite déformée ; de même le mouvement de la fréquence ν_3 de l'octaèdre qui donne la fréquence ν_1 de la pérovskite cubique, va éclater en 4 ou 12 composantes.
Remarque : La fréquence ν_3 de la pérovskite n'est pas mentionnée sur le tableau III puisqu'elle correspond à la vibration de réseau.

III-II-B - Etude des spectres

Nous allons examiner successivement l'étude par spectroscopie d'absorption infra-rouge et de diffusion Raman des divers composés.

III-II-B-1 - Spectroscopie d'absorption infra-rouge

Les spectres des composés $LnAlO_3$ (Ln = La, Gd, Nd, Tb, Ho, E effectués par transmission ont été publiés par Couzi et Huong (1,2) ainsi que celui de $LaGaO_3$ par Baran (3). Des spectres de réflexion sur $NdAlO_3$ et $GdAlO_3$ ont également été publiés par Alain et Piriou (4,5).

La figure 3 donne les spectres enregistrés pour les aluminates $LnAlO_3$ (Ln = Al, Nd, Pr) de symétrie rhomboédrique et $LnAlO_3$ (Ln = Eu, Gd, Dy) de symétrie orthorhombique (D_{2h}). On peut voir que les spectres

Fig. III-3 - Spectres de $LnAlO_3$.

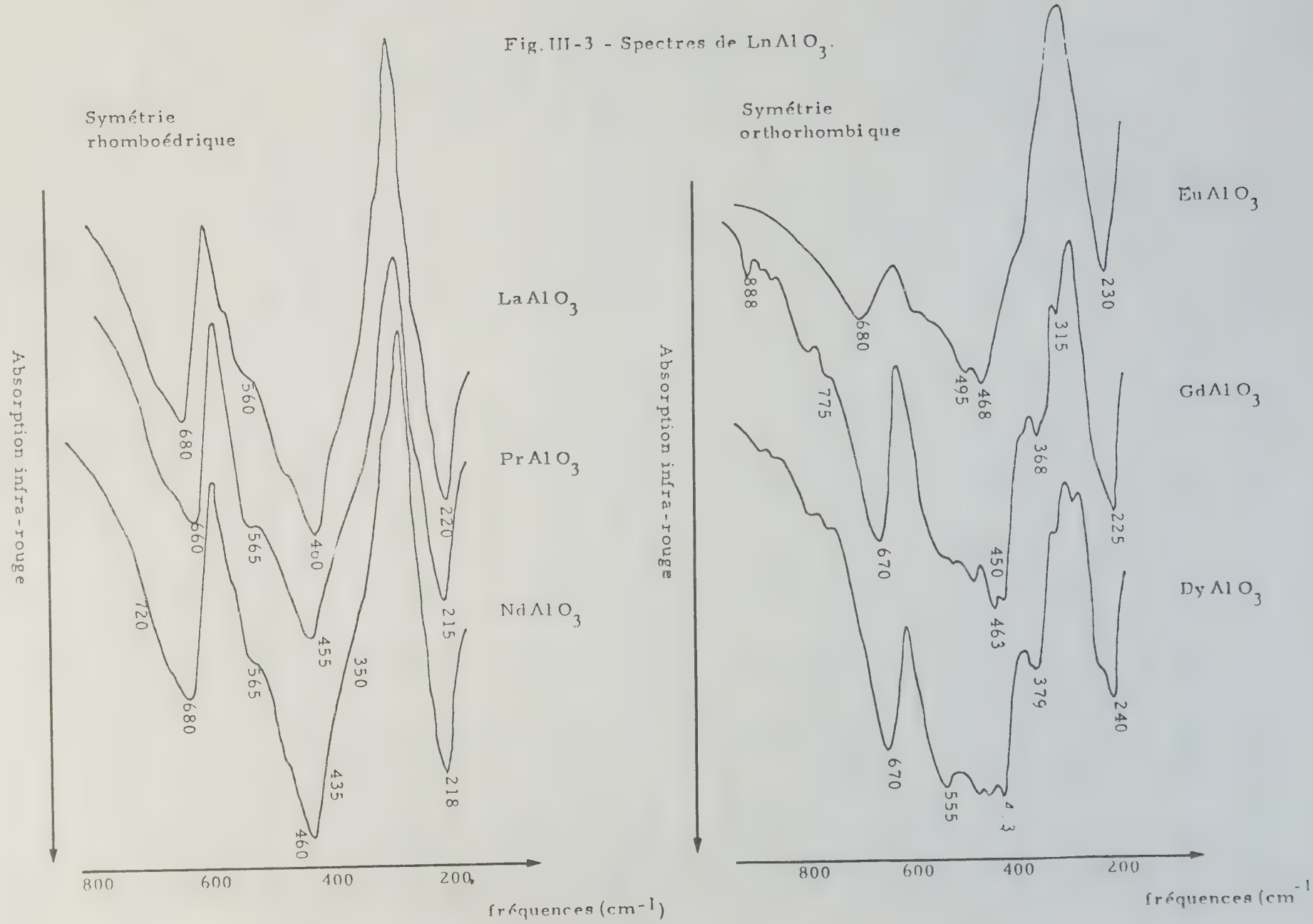


TABLEAU III-III

Corrélations entre les mouvements de la pérovskite cubique et ceux des pérovskites déformées.

Octaèdre isolé BO_6 : Oh	Symétries et nombre d'unités formulaires des mailles de type pérovskite			
	Oh (Z = 1)	D3d (Z=2)	C2v (Z=4)	D2h (Z=4)
(ν_1) A1g	A1g impossible	→ A1g + A2g	→ A1 + A2 + B1 + B2	→ A1g + B1g + B2g + B3g
(ν_2) Eg	Eg impossible	→ 2Eg	→ 2A1 + 2A2 + 2B1 + 2B2	→ 2Ag + 2B1g + 2B2g + 2B3g
(ν_3) F1u	(ν_1) F1u	→ A1u + A2u → 2Eu	→ 3A1 + 3A2 + 3B1 + 3B2	→ 3Au + 3B1u + 3B2u + 3B3u
(ν_4) F1u	(ν_2) F1u	→ A1u + A2u → 2Eu	→ 3A1 + 3A2 + 3B1 + 3B2	→ 3Au + 3B1u + 3B2u + 3B3u
(ν_5) F2g	F2g impossible	→ A1g + A2g → 2Eg	→ 3A1 + 3A2 + 3B1 + 3B2	→ 3Ag + 3B1g + 3B2g + 3B3g
(ν_6) F2u	(ν_4) F2u **inactif**	→ A1u + A2u → 2Eu	→ 3A1 + 3A2 + 3B1 + 3B2	→ 3Au + 3B1u + 3B2u + 3B3u
(T) F1u	(T) F1u	→ A1u + A2u(T) → 2Eu(T)	→ 3A1 + 3A2 + 3B1 + 3B2 (T) (T) (T)	→ 3Au + 3B1u + 3B2u + 3B3u (T) (T) (T)

des trois composés rhomboédriques sont pratiquement identiques. Ils présentent les trois bandes de la pérovskite cubique des fréquences γ_1, γ_2 et γ_3 avec quelques légers épaulements, montrant que la maille cristalline est très peu déformée. Par contre, les spectres des trois autres composés traduisent les déformations importantes de la maille qui croissent lorsque le numéro atomique des lanthanides augmente; on voit d'ailleurs sur ces spectres apparaître nettement vers 375 cm^{-1} une ou plusieurs bandes dues à la fréquence γ_4 de la pérovskite.

La figure 4 présente les spectres des gallates $LnGaO_3$ (Ln = La, Pr, Nd) de symétrie orthorhombique (C_{2v}) qui sont légèrement différents d'un composé à l'autre. Comme précédemment on observe les trois bandes de la pérovskite ayant 2 ou plusieurs composantes, ainsi que la fréquence γ_4 vers 300 cm^{-1}, montrant là encore, la déformation des mailles cristallines. Si l'on compare les fréquences observées pour un aluminate et pour un gallate de même lanthanide ($NdAlO_3$, $NdGaO_3$),elles sont nettement plus basses dans le gallate : pour les fréquences γ_1 et γ_2 qui passe respectivement de 680 à 610 cm^{-1} et de 460 à 375 cm^{-1} ainsi que la fréquence γ_3 qui évolue de 220 à 180 cm^{-1}. Ceci peut s'expliquer par la différence de masse entre l'aluminium et le gallium. De ce fait, on s'attend à ce que les constantes de force d'élongation Al-O et de déformation O-Al-O soient plus fortes que celles de Ga-O et O-Ga-O.

Nous présentons sur la figure 5 les spectres correspondants au système $NdAlO_3$ - $NdGaO_3$ avec deux composés mixtes. Le composé rhomboédrique $Nd(Ga_{(0,15)}Al_{(0,85)})O_3$ possède un spectre très proche de celui de $NdAlO_3$, bien que révélant une déformation plus importante ; le composé $Nd(Ga_{(0,48)}Al_{(0,52)})O_3$ pseudo-cubique présente seulement les trois bandes caractéristiques de la pérovskite avec deux légers épaulements. Ces résultats confirment nos résultats cristallographiques du chapitre I.

Fig. III-4 - Spectres $LnGaO_3$

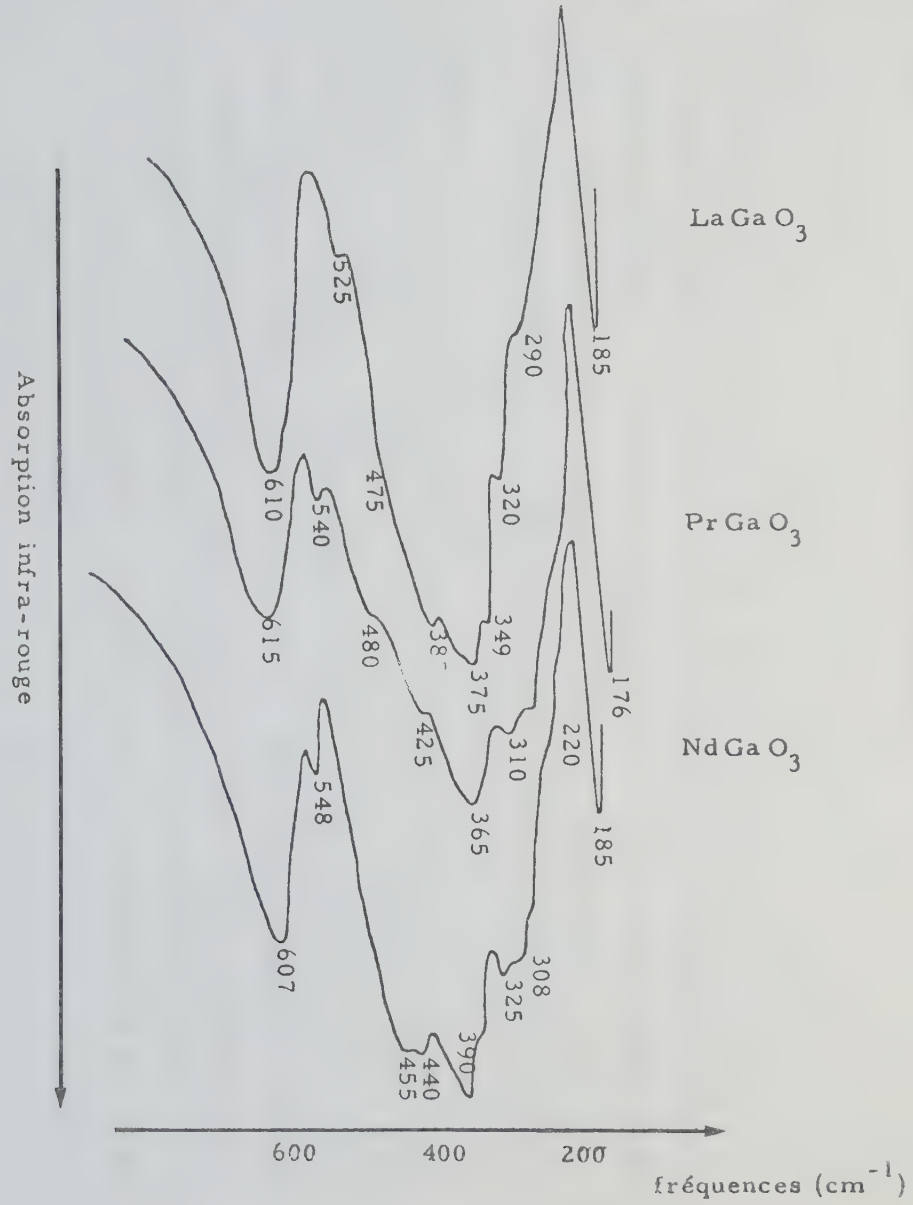
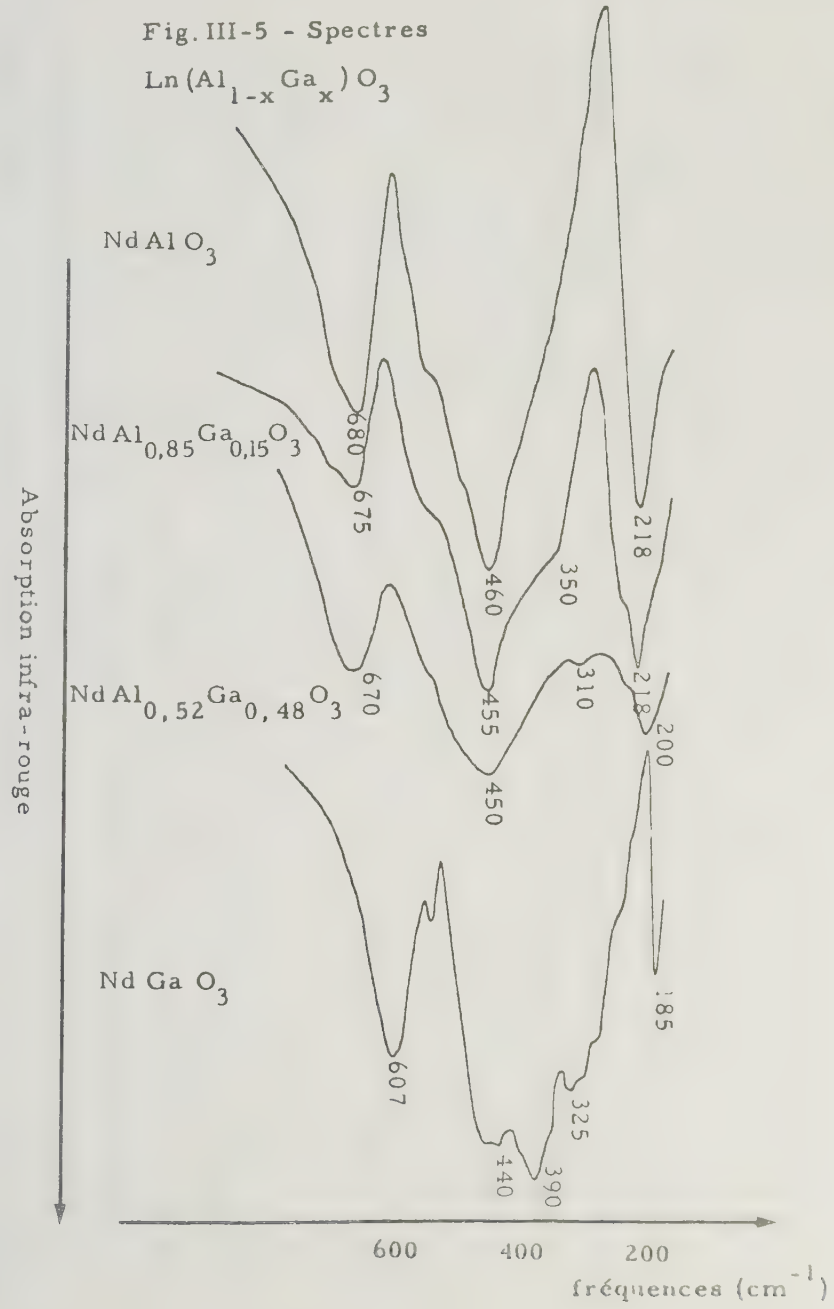


Fig. III-5 - Spectres $Ln(Al_{1-x}Ga_x)O_3$



III-II-B-2 - Spectroscopie de diffusion Raman

Les seuls travaux publiés dans la littérature sont ceux de Alain et Piriou d'une part et de Scott d'autre part. Alain et Piriou donnent les spectres Raman polarisés de $NdAlO_3$ (6) et $SmAlO_3$ (7) ainsi que le spectre de basse fréquence de $LaAlO_3$(8). Scott(9) donne les spectres Raman de $LaAlO_3$, $PrAlO_3$, $NdAlO_3$ présentant chacun trois fréquences dont l'une varie beaucoup d'un composé à l'autre puisqu'elle passe de 122 cm^{-1} dans $LaAlO_3$ à 241 cm^{-1} dans $NdAlO_3$.

Ces différents auteurs mentionnent les difficultés qu'ils ont eues pour obtenir des spectres bien contrastés ce qui explique que nous n'ayons pas pu enregistrer de spectres avec l'appareillage dont nous disposons au laboratoire, que les échantillons soient sous forme de poudre ou de cristaux, pour différentes longueurs d'onde excitatrices.

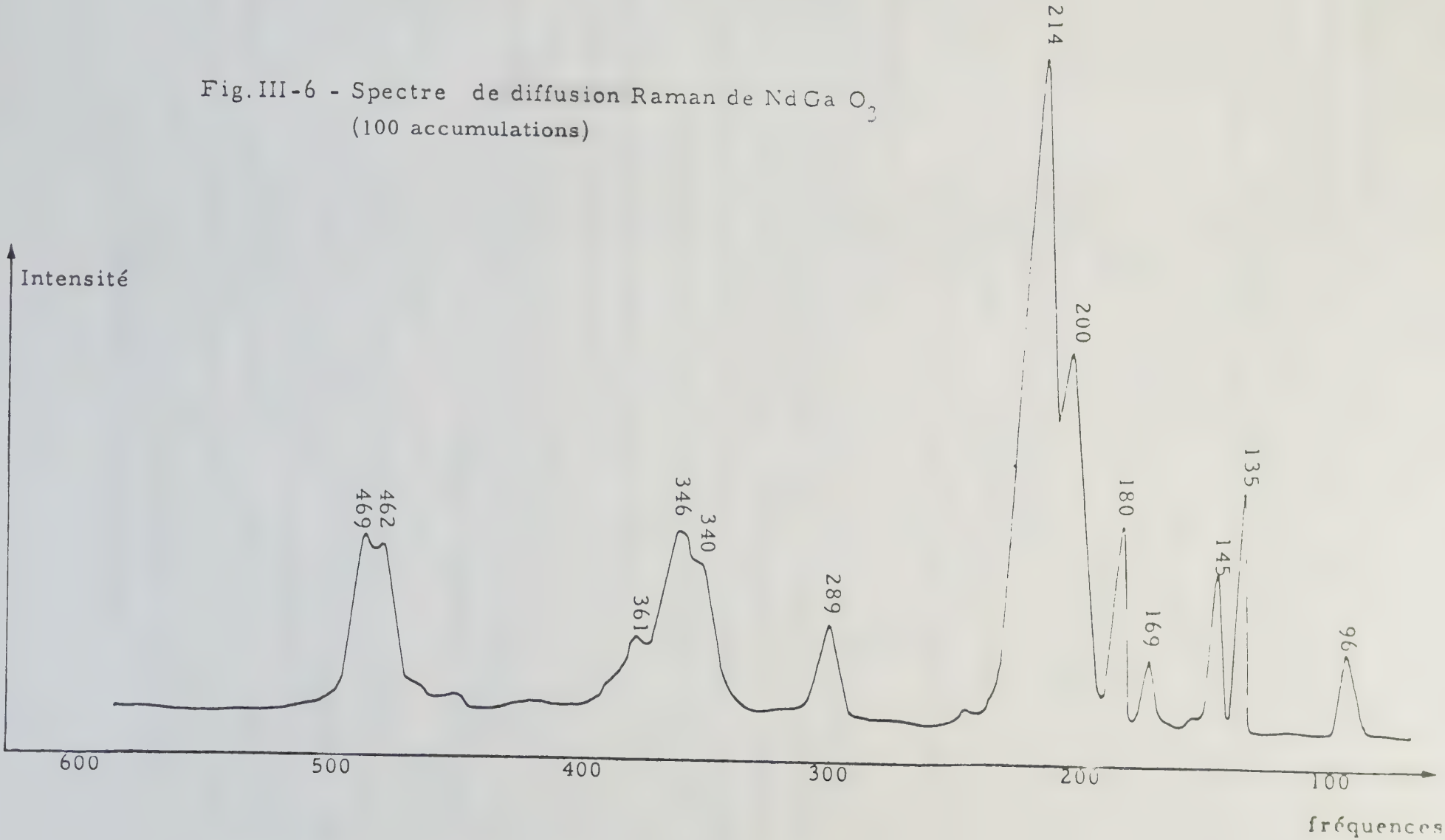
Du fait que d'une part, les spectres d'absorption infra-rouge des trois composés $LnAlO_3$ (Ln = La, Pr, Nd) sont pratiquement identiques et que d'autre part nous avons très peu de renseignements sur les spectres Raman, nous ne considérerons dans les calculs ultérieurs que les données expérimentales de $NdAlO_3$ en prenant pour la spectroscopie Raman les résultats de Alain et Piriou(6).

Spectre Raman de $NdAlO_3$ d'après Alain et Piriou.

Fréquences	Attribution proposée par polarisation
510	Eg
240	Eg + A1g
166	Eg
55	Très faible

Pour la série des gallates, nous avons eu la possibilité de faire enregistrer le spectre de $NdGaO_3$ sur un spectromètre Raman muni d'un dispositif d'accumulation de données. Nous présentons donc sur la figure 6 le spectre de $NdGaO_3$ réalisé après une accumulation de 1 0 0 enregistrements.

Fig. III-6 - Spectre de diffusion Raman de $NdGaO_3$
(100 accumulations)



- Il n'apparaît pas de raies ou de massifs vers 600 cm^{-1} analogues à ceux observés en absorption infra-rouge à 603 cm^{-1} dérivant de la fréquence γ_1 de la pérovskite. Par contre, vers 350 cm^{-1} et 465 cm^{-1}, on a des massifs analogues à ceux rencontrés en absorption infra-rouge vers 355 cm^{-1} et 455 cm^{-1}. On peut identifier d'une part la raie Raman à 289 cm^{-1} et la bande infra-rouge vers 300 cm^{-1} à la fréquence γ_4 de la pérovskite et, d'autre part, les basses fréquences à des vibrations découlant de γ_3.

- Les valeurs des fréquences relevées en Raman et en infra-rouge dans les mêmes domaines ne se correspondent pas, malgré ce qui est attendu par le dénombrement théorique. Il faut noter toutefois que le nombre total de fréquences enregistrées est de loin inférieur à celui attendu. On peut donc penser que les fréquences donnant des bandes d'absorption fortes en infra-rouge apparaissent très faiblement ou pas du tout en Raman et inversement.

III-II-C - Analyse en coordonnées normales

III-II-C-1 - Généralités

Notre travail repose sur la théorie de Wilson (24) et afin de traiter le cristal dans son entier, nous avons utilisé la méthode de calcul décrite par Shimanouchi et coll. (25). Nous nous sommes limités au calcul des modes normaux de vibration du cristal, pour les valeurs de $\alpha = 0$ (α étant le vecteur de propagation de l'onde), en admettant que les atomes vibrent en phase dans diverses mailles cristallines.

La méthode de Shimanouchi consiste à définir un maillon élémentaire pouvant engendrer tout le cristal par simples translations, et à considérer, lors de la construction des matrices g et f représentant respectivement l'énergie cinétique et l'énergie potentielle, les interactions entre le maillon élémentaire et les maillons voisins. Si un maillon est représenté par les indices i, j, k et ses coordonnées internes par le vecteur R_{ijk}, les matrices g et f pour les vibrations optiquement actives sont données par :

$$g_{op} = \sum_{i'j'k'} g_{ijl,\, i'j'k'} \qquad i' = i,\ i \pm 1,\ i \pm 2$$

et

$$f_{op} = \sum_{i'j'k'} f_{ijk,\, i'j'k'} \qquad j' = j,\ j \pm 1,\ j \pm 2$$
$$k' = k,\ k \pm 1, k \pm 2$$

D'autre part, le calcul de g se fait par l'intermédiaire de la matrice B de transformation des coordonnées cartésiennes aux coordonnées internes et définie selon R = Bx, x étant le vecteur représentant les coordonnées cartésiennes $g = B.M^{-1}.B'$ où M^{-1} est la matrice diagonale des inverses des masses atomiques ; on a donc finalement :

$$g_{op} = \sum_{i'j'k'} B_{ijk,\ i'j'k'} \times M^{-1} \times B'_{ijk,\ i'j'k'}$$

La matrice B étant plus simple que la matrice g, la sommation sur les maillons voisins du maillon élémentaire se fait lors du calcul de la matrice B : ceci est effectué dans le sous programme BVKB mis au point par Bates (26) et directement adaptable au programme GMAT de Schachtschneider (27).

Les fréquences ont été calculées à l'aide du programme VSEC de Schachtschneider (27). Ce programme calcule à partir des matrices g et f, les valeurs propres, les vecteurs propres, la répartition de l'énergie potentielle et les déplacements cartésiens des atomes. Dans le cas des pérovskites rhomboédriques, nous avons pu calculer les déplacements cartésiens ; par contre dans le cas des pérovskites orthorhombiques, vu le grand nombre de coordonnées de symétrie introduit, nous avons dû calculer les fréquences pour chaque mode de symétrie séparément ; de ce fait, nous avons représenté les schémas de vibrations en utilisant les valeurs des vecteurs propres.

III-II-C-2 - Analyse en coordonnées normales des pérovskites rhomboédriques $LnAlO_3$ (Ln = La, Nd, Pr).

Choix des coordonnées internes - Champ de force

Nous avons choisi un champ de force de valence en considérant un environnement octaédrique des atomes d'aluminium et de lanthanide. Nous avons introduit les coordonnées d'élongation des liaisons Al-O (d), Ln-O (D_1, D_2), les coordonnées de déformations angulaires O-Al-O(γ_1, γ_2), O-Ln-O (β_1 - β_3), Al-O-Al (α) et Ln-O-Al (δ_1, δ_2) (voir annexe 1)

Lors des calculs, nous avons été amené à introduire certaines

constantes d'interaction ; nous nous sommes limités aux interactions de type f_{dd} et $f_{DD'}$.

Calculs - Attribution des fréquences

Comme nous l'avons dit précédemment, nous avons effectué les calculs, sur le seul aluminate de néodyme (Fig. 7).

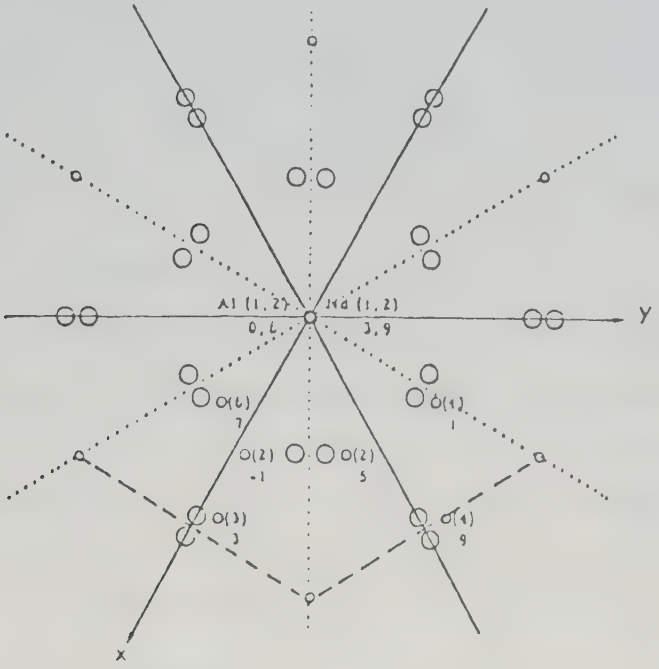


Fig. 7

Projection de la structure $NdAlO_3$ (les cotes sont données en z/12).

Lors de nos premiers calculs nous avons pris en considération d'une part l'attribution classique de 4 bandes de la pérovskite cubique et, d'autre part, la valeur de la constante de force de la liaison Ga-O dans $LaGaO_3$ calculée par Baran (3) en considérant un oscillateur harmonique à deux atomes, valeur égale à 1,25 mdyn

Nous avons ensuite affiné les différentes valeurs de constantes de force, en commençant par les fréquences les plus élevées jusqu'à ce que nous ayons un bon accord entre les fréquences observées et les fréquences calculées. Les valeurs des constantes de force calculées sont données dans le tableau IV.

TABLEAU III-IV

Constantes de force calculées pour Nd Al O_3 (mdyn. $\AA^{-1}$)

fd	1,23	fδ	0,10
fγ1	0,91	fd'	0,01
fγ2	0,87	fd''	-0,06
fD	0,30	fd'''	0,15
fβ	0,27	fD'''	0,09
fα	0,04		

La comparaison entre fréquences observées et fréquences calculées ainsi que la distribution d'énergie potentielle (D. E. P.) sont données dans le tableau V. L'écart entre fréquences observées et fréquences calculées est inférieur à 3 %.

Les déplacements cartésiens des atomes lors de chaque mouvement ont été calculés par le programme V S E C (27) et dessinés à l'aide du programme ORTEP (28). Ces mouvements sont présentés sur la figure 8.

Nous examinerons ces différents mouvements et plus particulièrement les mouvements d'élongation des liaisons dans l'octaèdre AlO_6. Les modes A1g (243 cm^{-1}) et A2g (585 cm^{-1} inactive) correspondent au mouvement de la fréquence γ_1 de l'octaèdre, respectivement en phase et en opposition de phase d'un octaèdre à l'autre. La valeur relativement basse du mode A1g par rapport au mode A2g ou aux valeurs généralement rencontrées pour des fréquences d'élongation s'explique par le fait que dans le mode A1g, le mouvement résultant se produit perpendiculairement à l'axe des liaisons Al-O-Al, alors que dans le mode A2g il se produit le long de l'axe de ces liaisons.

Les 2 modes Eg confondus à 511 cm^{-1} dérivent de la fréquence γ_2 de l'octaèdre AlO_6 : l'un des mouvements est en phase pour les liaisons du plan de l'octaèdre, d'un octaèdre à l'autre, et en opposition de phase pour les liaisons perpendiculaires à ce plan ; l'autre mouvement correspond au mouvement inverse.

TABLEAU III-V

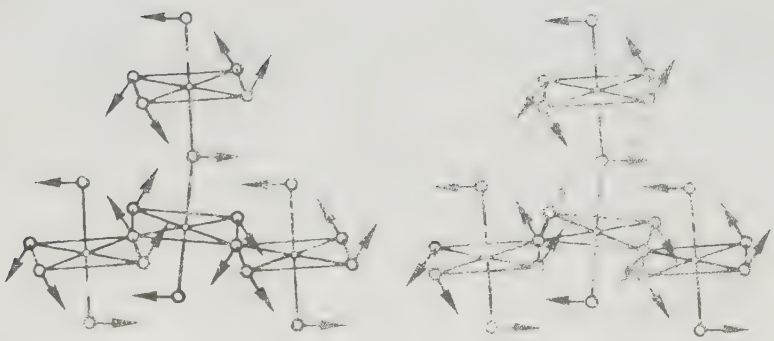
Fréquences observées et fréquences calculées ainsi que la D. E. P. pour Nd AlO_3.

Fréquences observées (cm^{-1})		Fréquences calculées (cm^{-1})	Attribution	D. E. P. (%)
Raman	Infra-rouge			
	720	718	A2u	76 d + 19 γ + 11 d''
	680	689	Eu	74 d + 20 γ_2
	565	554	Eu	52 d + 10 γ_1 + 29 γ_2
511		518	Eg	18 d + 33 γ_1 + 33 γ_2
511		503	Eg	83 d + 14 γ - 10 d'''
	460	448 ?	Eu	27 d + 32 γ_1 + 16 γ_2
	435	443	A2u	13 d + 72 γ_1 + 14 β
	350	343	Eu	32 γ_1 + 58 γ_2
243		260	A1g	94 D + 14 α + 17 - 28 D''
	218	195	Eu	68 D + 41 β - 21 D'''
166		178	Eg	58 D + 27 β - 18d'''
55		50	Eg	29 α + 54
non observée		44	A2u	98

- Seules les contributions supérieures à 10 % ont été retenues pour la D. E. P.

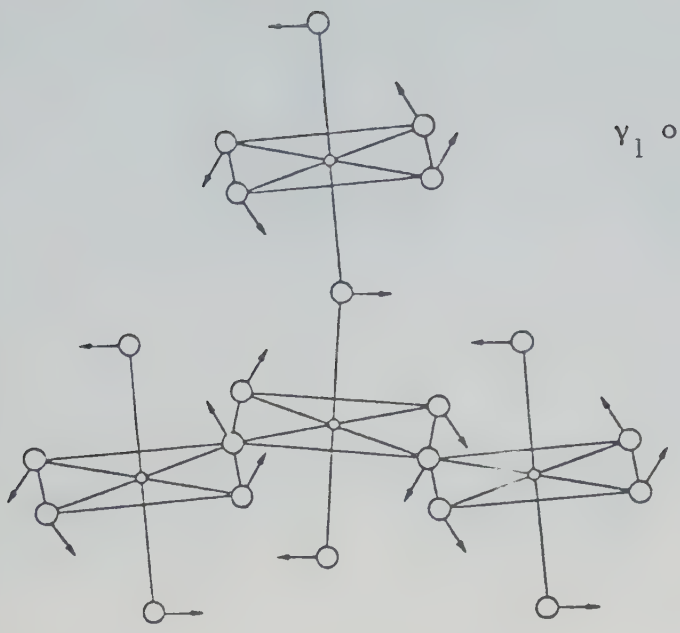
Fig. III-8

Schémas de vibration
dans le composé $NdAlO_3$

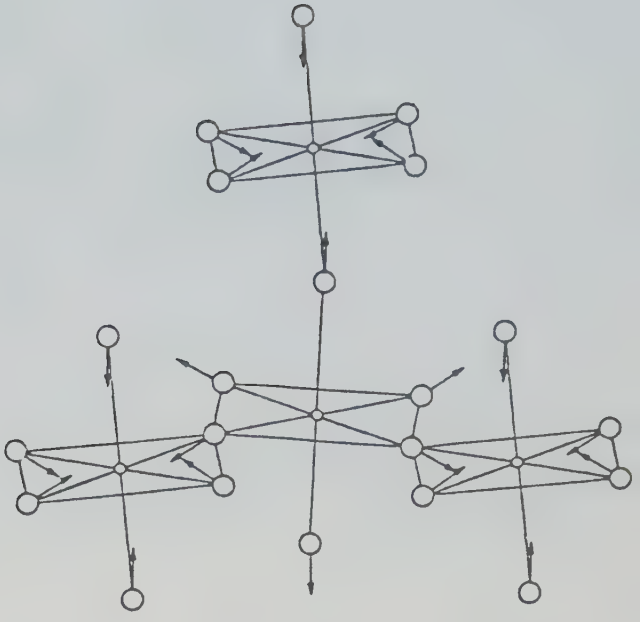


Vue stéréoscopique
de Alg 243 cm^{-1}

γ_1 oct.

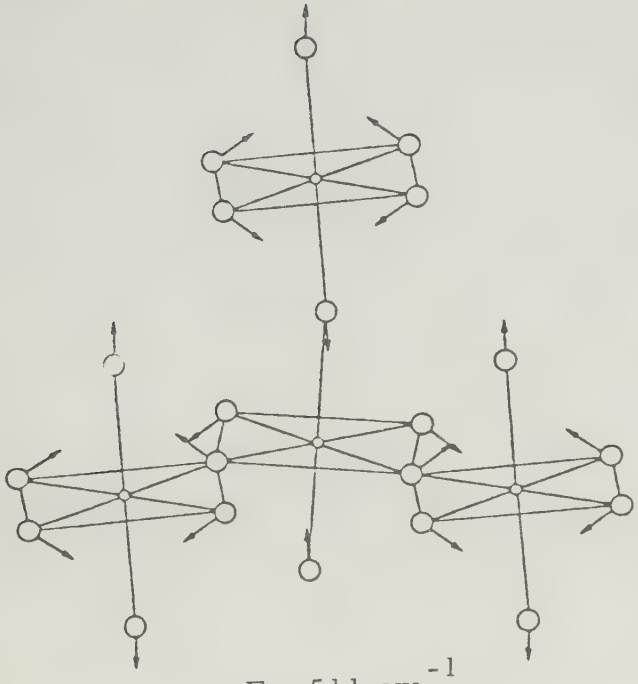


A1g 243 cm^{-1}
couplée avec γ_5 oct.

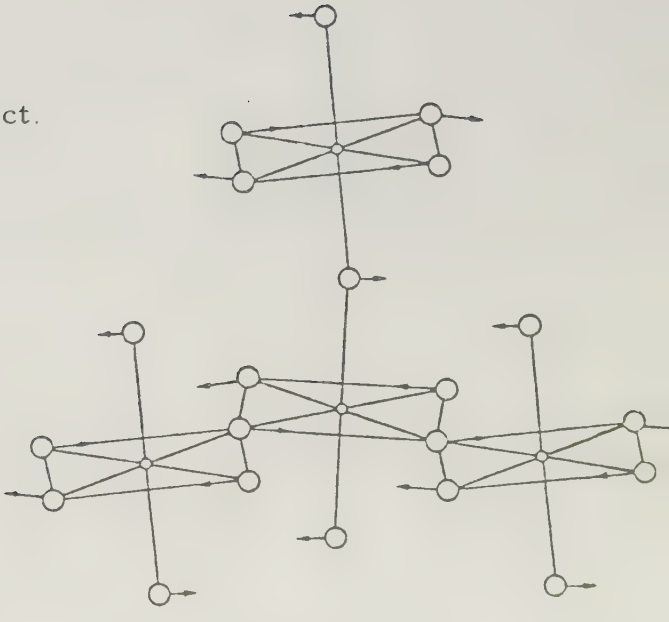


A2g 485 cm^{-1}
inactive

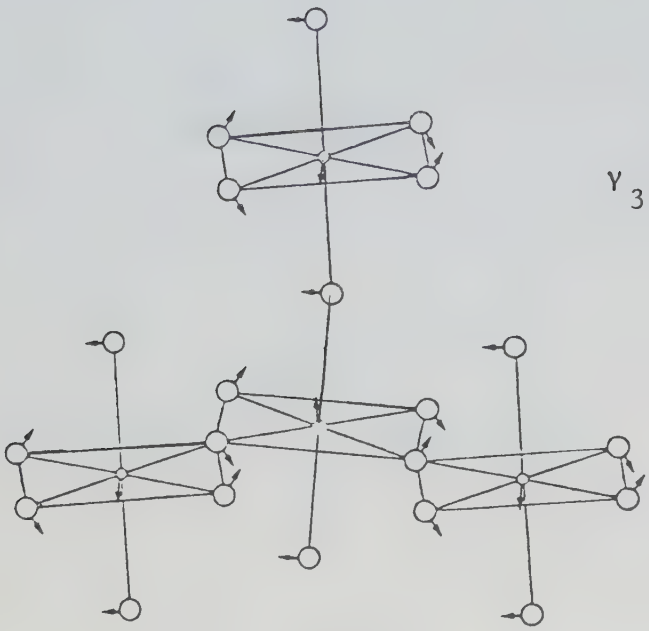
γ_2 oct.



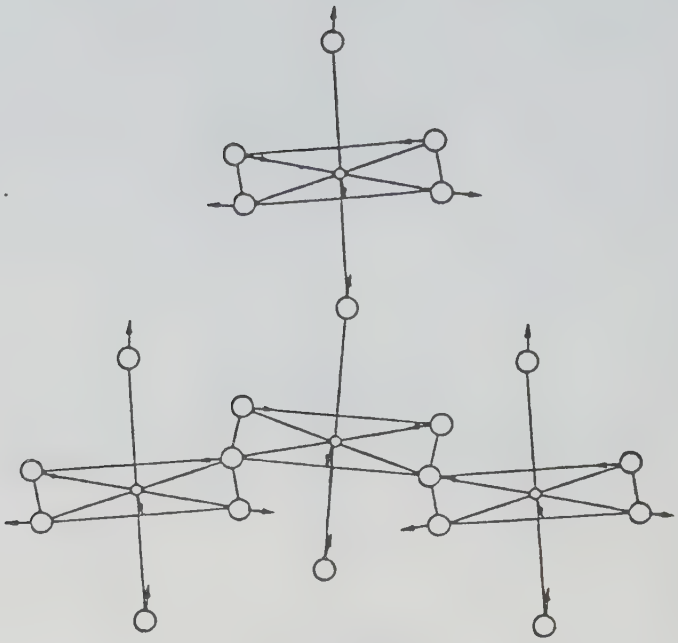
Eg 511 cm^{-1}
couplée avec γ_5 oct.



Eg 511 cm^{-1}

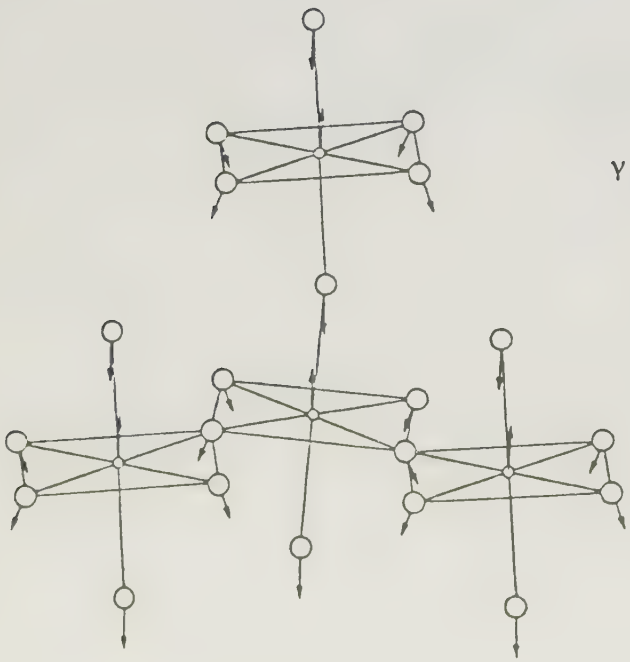


ν_3 oct.

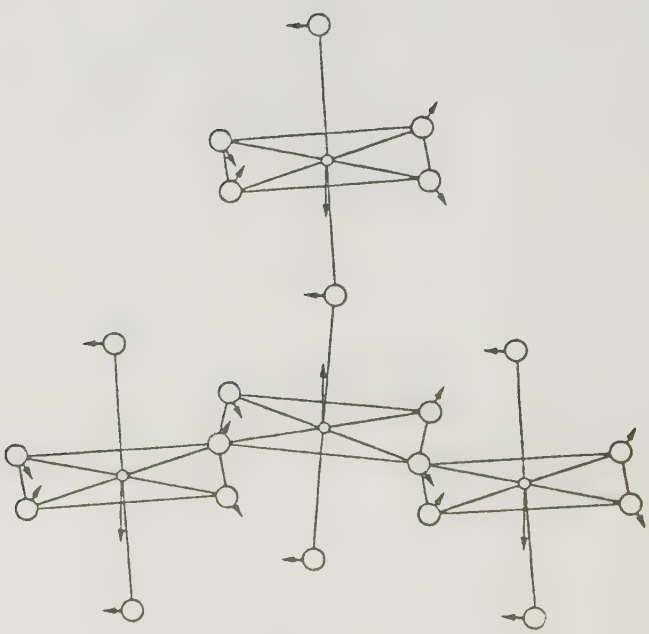


A1u 570 cm^{-1}
inactive

A2u 720 cm^{-1}



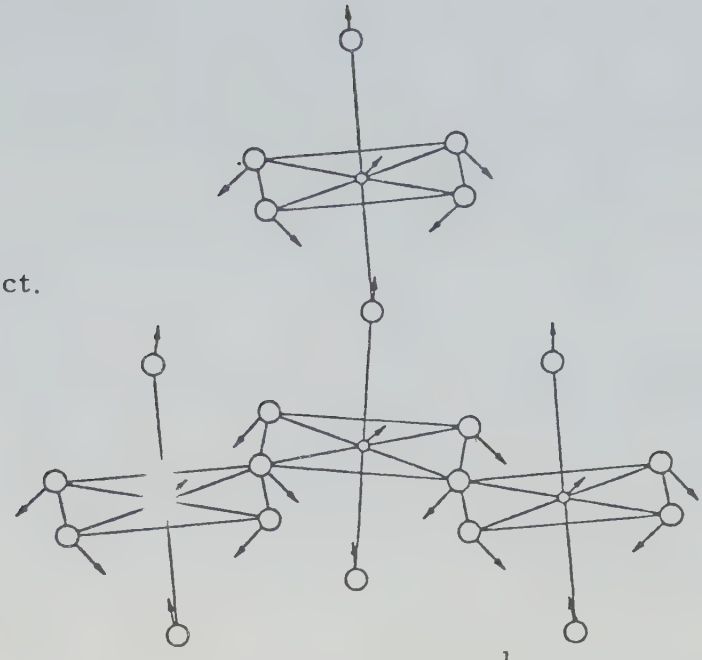
ν_3 oct.



Eu 680 cm^{-1}

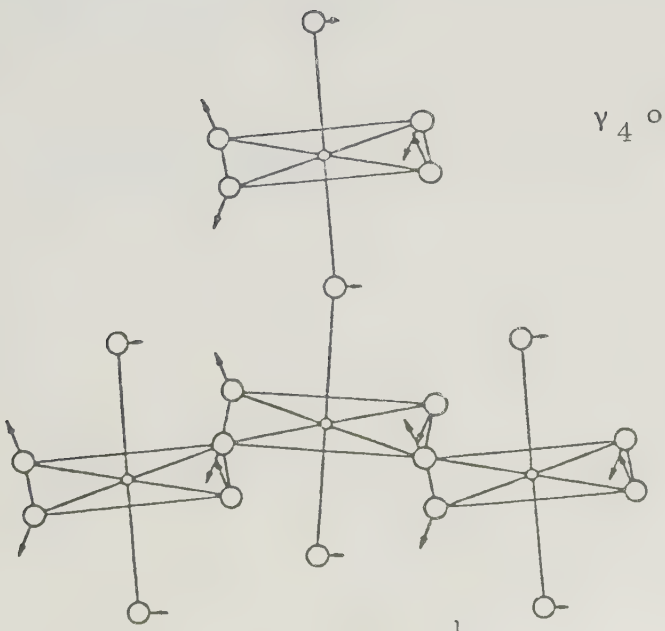
Eu 565 cm^{-1}

γ_4 oct.

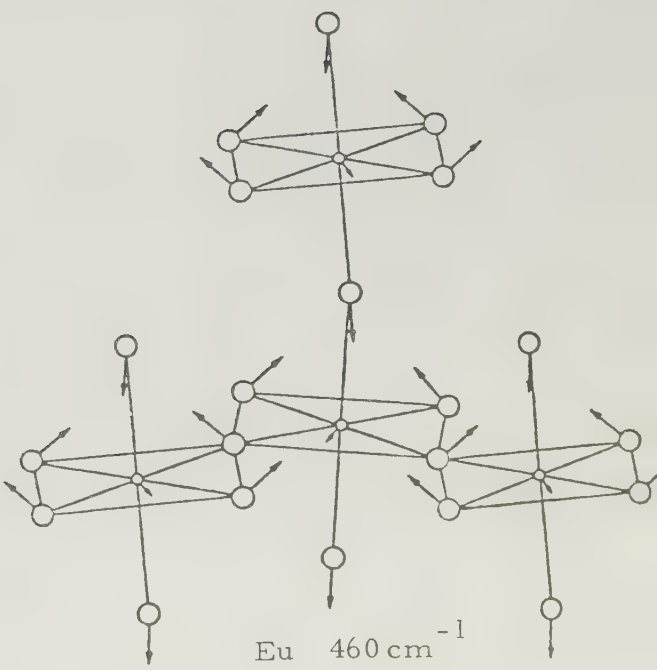


A2u 435 cm^{-1}
couplée avec γ_6

γ_4 oct.

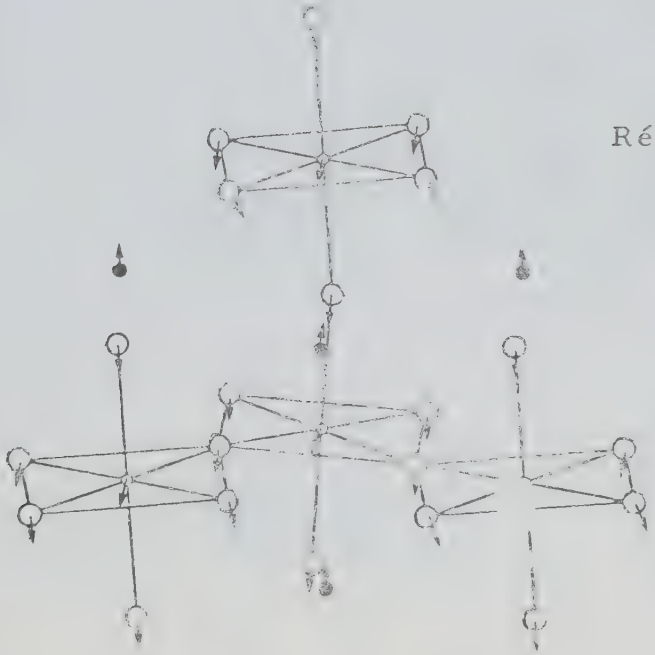


Eu 350 cm^{-1}
couplée avec γ_6

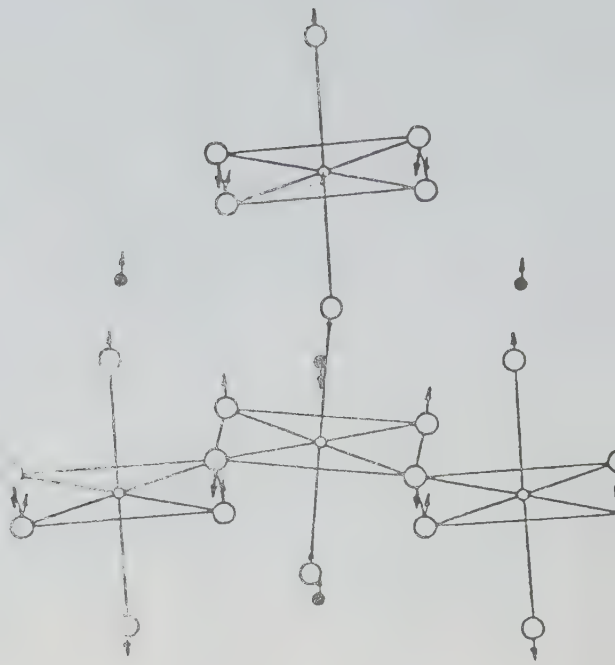


Eu 460 cm^{-1}
couplée avec γ_6

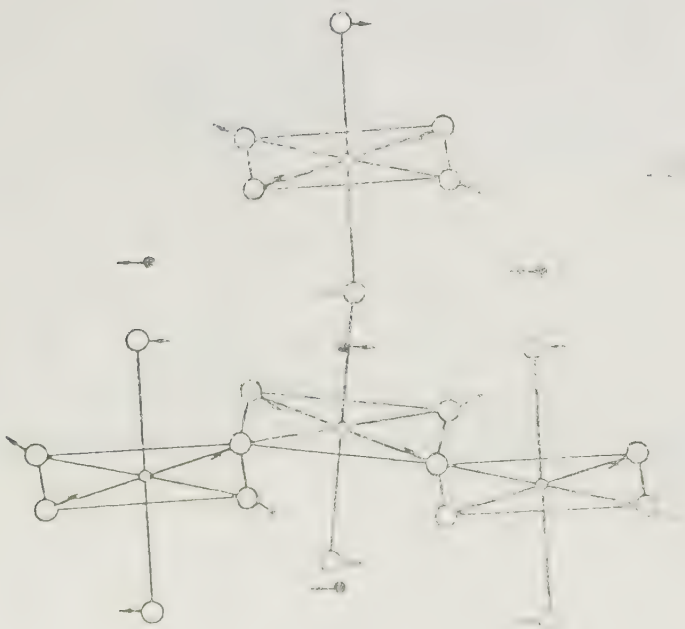
Réseau



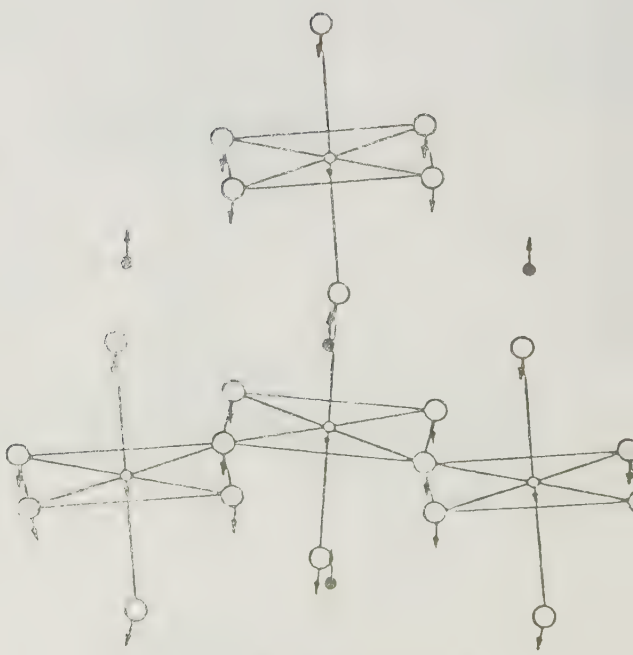
A2u 44 cm^{-1}
non observée



Eg 166 cm^{-1}
couplée avec γ_5



Eg [illegible] cm^{-1}



Eu 218 cm^{-1}

Les 4 fréquences infra-rouge qui dérivent de la fréquence γ_3 de l'octaèdre AlO_6, sont d'une part les modes A2u (715 cm^{-1}) et Eu (680 cm^{-1}) correspondant à deux mouvements très proches, en phase d'un octaèdre à l'autre et d'autre part les modes A1u (571 cm^{-1} inactif) et Eu (560 cm^{-1}) également très proches, correspondant à 2 mouvements en opposition de phase d'un octaèdre à l'autre.

On peut remarquer sur les schémas de vibrations que les fréquences 260 cm^{-1} (A1g) et 511 cm^{-1} (Eg) sont plus ou moins couplées avec les mouvements de déformation angulaire provenant de γ5 oct. De même en ce qui concerne les mouvements autresque les élongations on retrouve les mouvements attendus par le tableau III de corrélation ; si l'on tient compte d'une part des couplages qui interviennent entre les mouvements et d'autre part du fait que l'un des modes Eu ainsi que le mode A2u dérivant de γT correspondent à la translation pure du cristal.

Examinons les résultats de l'analyse en coordonnées normales par rapport à l'attribution proposée lors de la description des spectres (§ III. II. B). En spectroscopie infrarouge, les calculs ont montré que l'attribution préliminaire était correcte en ce qui concerne les mouvements des octaèdres AlO_6. L'un des mouvements de réseau (Eu 218) se trouve comme attendu vers 200 cm^{-} l'autre (A2u 44) étant nettement plus bas.

En spectroscopie Raman, nous avons lors de l'affinement essayé d'attribuer les modes d'après les expériences de polarisation de Alain et Piriou (6) ; ces auteurs attribuent la raie à 243 cm^{-1} sans ambiguité au mode A1g mais ils font remarquer que cette fréquence correspond probablement aussi à un mode Eg. Nos calculs ont montré qu'il n'a pas été possible d'attribuer deux modes pour cette fréquence : la raie à 243 cm^{-1} correspond au seul mode A1g ; par contre la raie à 511 cm^{-1} correspond à deux modes Ag.

L'ensemble de ces résultats semble cohérent et l'étude des pérovskites orthorhombiques va nous permettre de vérifier la validité du champ de force défini pour ces pérovskites rhomboédriques.

III-II-C-3 - Analyse en coordonnées normales des pérovskites orthorhombiques de symétrie C_{2v} (Ln = La, Pr, Nd)

Choix des coordonnées internes - Champ de force

Nous avons choisi un champ de force équivalent à l'étude précédente. Du fait de la déformation de la maille cristalline, nous avons défini un nombre de jeux homologues beaucoup plus grand :

- 6 jeux d'élongation des liaisons Ga-O (d1 à d6)
- 6 jeux d'élongation des liaisons Ln-O (D1 à D6)
- 12 jeux de déformation angulaire O-Ga-O (γ_1 - γ_{12})
- 12 jeux de déformation angulaire O-Ln-O (β_1 - β_{12})
- 3 jeux de déformation angulaire Ga-O-Ga (α_1 - α_3)
- 12 jeux de déformation angulaire Ga-O-Ln (δ_1 - δ_{12})

Nous avons introduit, lors des calculs, comme dans l'étude précédente des constantes d'interaction entre les liaisons Ga-O f (d-d).

Calculs - Attribution des fréquences

Nous avons mené les calculs sur les 3 composés étudiés, en commençant par $NdGaO_3$ pour lequel nous avons les renseignements cristallographiques les plus précis (Fig. 9). (Voir annexe 2)

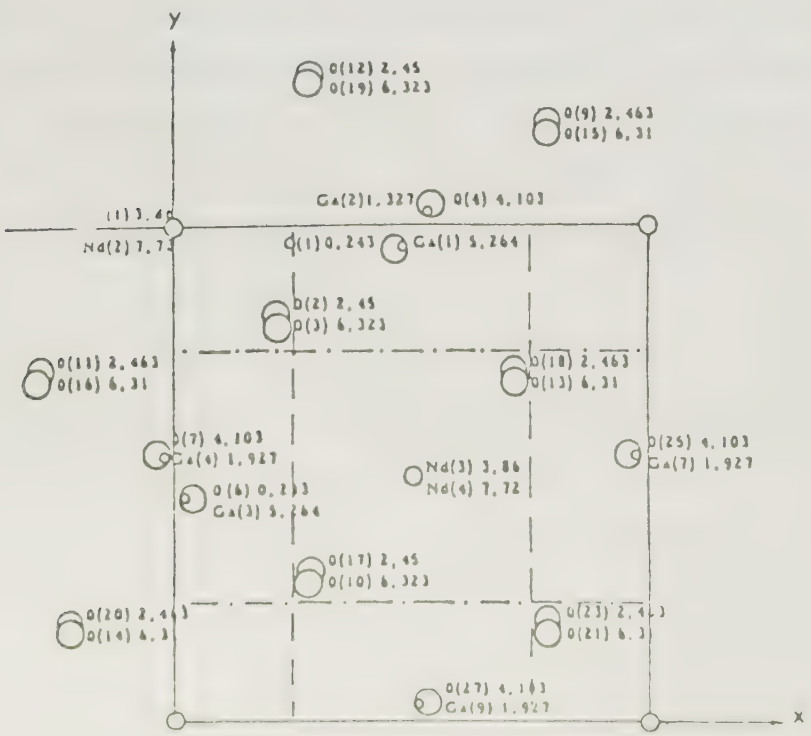


Fig. 9

Projection de la structure NdGa

Nous avons utilisé au départ les valeurs des constantes de force trouvées pour les aluminates, puis, nous avons affiné le champ de force en tenant compte surtout des résultats d'absorption infra-rouge des 3 composés puisque nous ne possédions que le spectre Raman de $NdGaO_3$ dans lequel il manque un grand nombre de raies.

Nous donnons dans le tableau VI les différentes valeurs de constantes de force calculées pour les 3 composés et dans les tableaux VII et VIII la comparaison entre les fréquences calculées et les fréquences observées pour ces mêmes composés ainsi que la distribution d'énergie potentielle calculée pour $NdGaO_3$. L'accord entre fréquences observées et fréquences calculées est d'environ 2 % pour l'ensemble des résultats. Les déplacements cartésiens des atomes lors des mouvements n'ayant pu être calculés, nous avons représenté les schémas de vibration (Fig. 10) en utilisant les éléments de la matrice des vecteurs propres. Nous nous sommes limités aux mouvements d'élongation des liaisons Ga-O, lorsque ceux-ci n'étaient pas trop couplés avec les déformations angulaires. Pour plus de clarté, nous n'avons pas représenté les résultantes des mouvements. Comme dans l'étude des aluminates, on retrouve des types de mouvements en accord avec le tableau de corrélation établi lors de l'étude théorique.

Dérivant de la vibration γ_1 de l'octaèdre on attend un mouvement dans chacun des 4 modes ; on en trouve 3 (Fig. 10) de modes B_1, A_2 et B_2 entre 510 et 550 cm^{-1}. Le mode A_1 se situe à 200 cm^{-1} (fréquence nettement plus basse) du fait que le mouvement des atomes d'oxygène se propage perpendiculairement aux liaisons Ga-O-Ga, fait déjà rencontré dans le cas des aluminates.

La fréquence γ_2 de l'octaèdre doit éclater en 8 fréquences soit 2 dans chaque mode, ceci est bien observé (Fig. 10) mais certaines, les plus basses, sont couplées avec les mouvements des angles O-Ga-O et ceux des liaisons Ln-O.

Pour la fréquence γ_3 qui donne théoriquement 12 fréquences soit

TABLEAU III-VI

Constantes de forces calculées pour les composés Ln Ga O_3 étudiés(mdyn. A^{-1}).

Constantes de force	$LaGaO_3$	$PrGaO_3$	$NdGaO_3$
fd1	1,16	1,17	1,22
fd2	1,32	1,33	1,37
$fd\overline{1-2}$	1,24	1,25	1,29
fd3	1,00	1,06	1,14
fd4	0,90	0,96	1,04
fd5	0,88	0,94	1,02
fd6	0,84	0,92	1,00
$fd\overline{3-6}$	$0,90_5$	0,97	1,05
$f_\gamma 1$	0,60	0,65	0,65
$f_\gamma 2$	0,75	0,60	0,63
$f_\gamma 3$	0,73	0,65	0,58
$f_\gamma 4$	0,65	0,65	0,65
$f_\gamma 5$	0,65	0,60	0,85
$f_\gamma 6$	0,70	0,70	0,72
$f_\gamma 7$	0,70	0,60	0,67
$f_\gamma 8$	0,70	0,73	0,75
$f_\gamma 9$	0,73	0,70	0,75
$f_\gamma 10$	0,70	0,60	0,80
$f_\gamma 11$	0,73	0,70	0,67
$f_\gamma 12$	0,73	0,70	0,67
$f_\gamma\overline{1-12}$	0,74	0,66	0,71
$f\bar{D}$	0,20	0,21	0,21
$f\bar{\beta}$	0,18	0,18	0,18
$f\bar{\alpha}$	0,06	0,06	0,06
$f\bar{\delta}$	0,03	0,03	0,03
fd'	0,02	0,025	0,015
fd''	-0,02	-0,025	-0,015
fd'''	-0,02	-0,025	-0,02

TABLEAU III-VII

Accord des fréquences observées et des fréquences calculées.

La GaO_3					$PrGaO_3$				
Fréquences observées (cm^{-1})	Fréquences calculées				Fréquences observées (cm^{-1})	Fréquences calculées			
	A_1	A_2	B_1	B_2		A_1	A_2	B_1	B_2
610	603		535	526	615	613		545	542
525	520		516	523	540	539		532	528
			476		480			487	
475			423	422	425	434		416	430
420	432			419		414			414
	414		381	384	380	374		379	383
385	378		368		365			364	
375			337	353	345	359		337	353
349	356			338					329
320	328		324	318	310	326		322	316
			308					310	
290	291		290		296	290		290	
220			209	217	225			210	219
				208					209
180	191			184	176	194			187
	156					159			
	145					145			
non observées			130	129	non observées	112		131	130
	111								
	88		86	86		89		87	86
	69		75	68		69		75	68

TABLEAU III-VIII

Fréquences observées et fréquences calculées ainsi que la D. E. P. de $Nd\,Ga\,O_3$.

Fréquences observées (cm^{-1})		Mode A_1		Mode A_2		Mode B_1		Mode B_2	
I. R	R	Fréq. calc.	D.E.P.	Fréq. calc	D.E.P.	Fréq calc	D.E.P	Fréq. calc.	D.E.P.
607	n. o	620	$39\,d_1 + 44\,d_2$	617	$40\,d_1 + 45\,d_2$				
		543	$20\,d_3 + 19d_4 + 20d_5 + 23d_6$			553	$24d_3 + 17d_4 + 16d_5 + 19d_6$	545	$21d_3 + 21d_4 + 15d_5 + 21d_6$
548	n. o			552	$19d_3 + 23d_4 + 23d_5 + 15d_6$				
						542	$36d_1 + 33d_2 + 12d_5$	533	$43d_1 + 51\,d_2$
510	n. o			514	$23d_3 + 16d_4 + 16d_5 + 21d_6$	509	$19d_2 + 20d_3 + 15d_4 + 11d_5 + 14d_6$		
	469	458	$16d_3 + 33d_4 + 25d_5 + 20d_6 + 15$					455	$25d_3 + 25d_4 + 24d_5 + 22d_6$
455									
	462			446	$81\,\gamma$				
435	n. o	430	$15d_3 + 66\,\gamma$			438	$76\,\gamma + 15$ D	434	$28\,\bar{d} + 60\,\gamma$
n. o	410			417	$70\,\gamma + 12$ D				
390		391	$14\,\bar{d} + 68\,\gamma + 11$ D			398	$14\,\bar{d}' + 21\,\bar{d}'' + 49\,\gamma$	398	$27\,\bar{d} + 59\,\gamma$
	361	367	$25\,\bar{d} + 54\,\gamma$	366	$68\,\gamma + 15$ D	371	$75\,\gamma + 15$ D		
357								357	$71\,\gamma + 14$ D
	346			343	$68\,\gamma + 19$ D				
	340					339	$13\bar{d} + 50\,\gamma + 20$ D	338	$67\,\gamma + 19$ D
						333	$73\,\gamma + 13$ D		
325	n. o	328	$62\,\gamma + 18$ D					324	$67\,\gamma + 19$ D
						311	$18\,\bar{d} + 64\,\gamma + 19$ D		
308	n. o	301	$32\,\bar{d} + 53\,\gamma + 10$ D	306	$44\,\bar{d} + 46\,\gamma$				
285	289			298	$18\,\bar{d} + 61\,\gamma + 18$ D	298	$40\,\bar{d}' + 65\,\gamma$		
220								226	$40\,\bar{d} + 28\,\gamma + 27$ D
	214					216	$37\,\bar{d}'' + 52\,\gamma + 15$ D		
	200	194	72 D					215	$57\,\bar{d} + 18\,\gamma + 18$ D
185	180			190	$70\,\gamma + 13\,\beta$				
n. o	169	158	60 D $+ 10\,\alpha$	158	45 D $+ 13\,\alpha$			188	65 D
n. o	145	148	26 D $+ 21\,\beta$	148	53 D $+ 26\,\beta$				
n. o	135					130	52 D $+ 33\,\beta$	130	52 D $+ 33\,\beta$
n. o	96	113	47 D $+ 35\,\beta$						
n. o	92	87	62 D $+ 27\,\beta$	88	53 D $+ 35\,\beta$	90	42 D $+ 43\,\beta$	86	43 D $+ 41\,\beta$
n. o	n. o	68	$38\,\gamma + 37$ D	75	50 D $+ 39\,\beta$	75	52 D $+ 36\,\beta$	68	42 D $+ 28\,\beta$
n. o	n. o			68	$38\,\gamma + 39$ D				

Fig. III. 10 - Schéma des vibrations d'élongations de Ga - O dans le composé Ga Nd O_3.

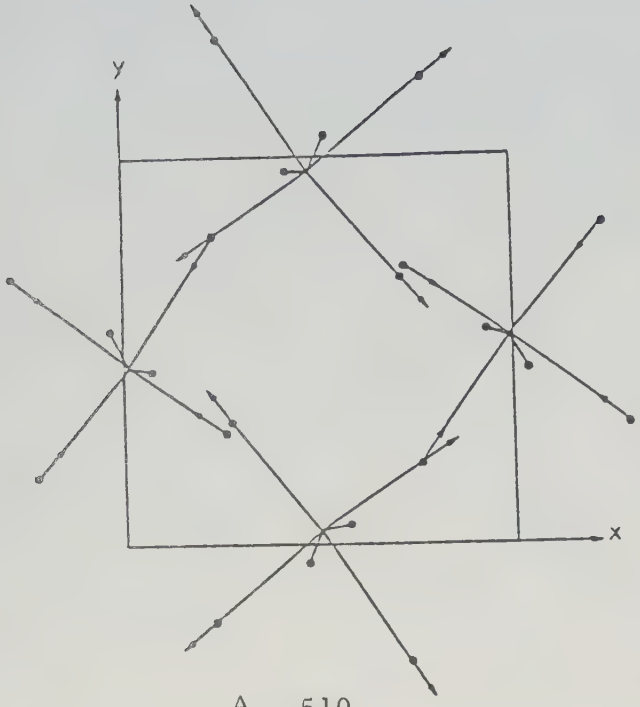
ν_1 oct.

A_1 200 cm^{-1} couplée avec D

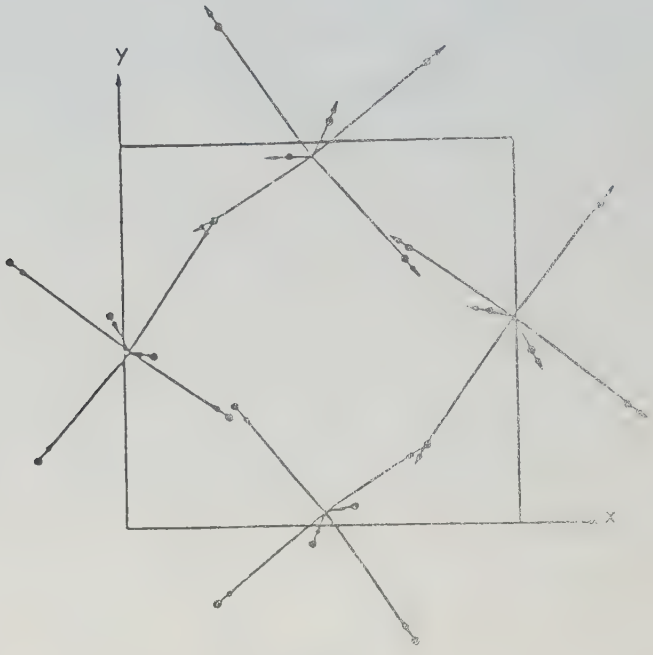
A_2 510 cm^{-1}

B_1 548 cm^{-1}

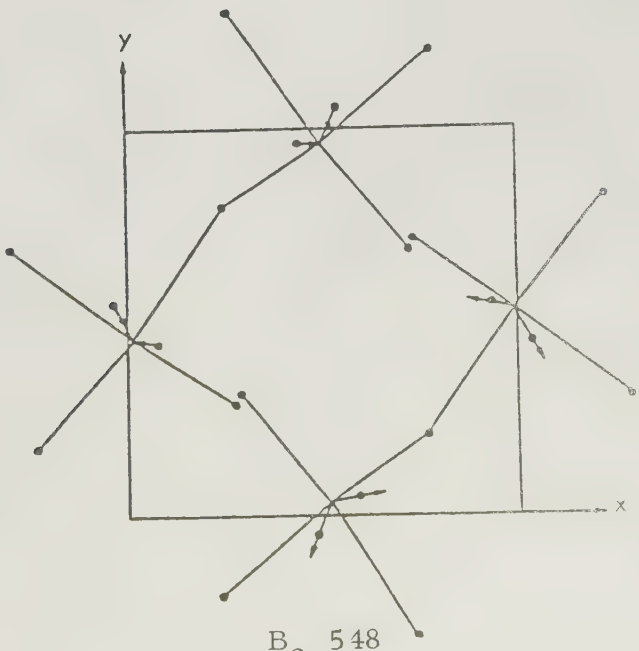
B_2 548 cm^{-1}



A_2 510



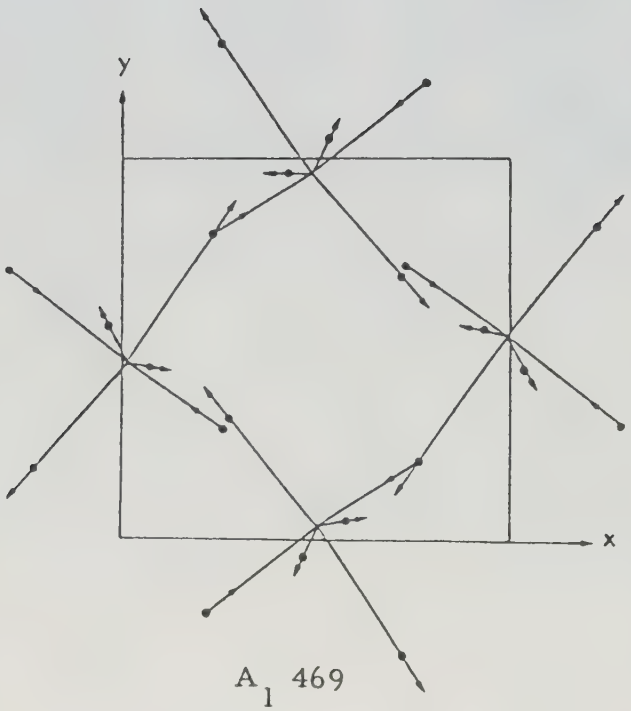
B_1 548



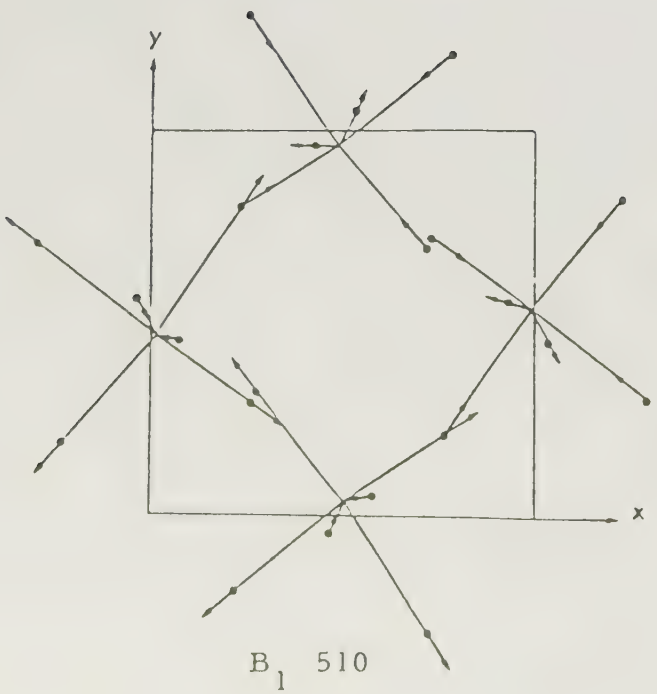
B_2 548

ν_2 oct.

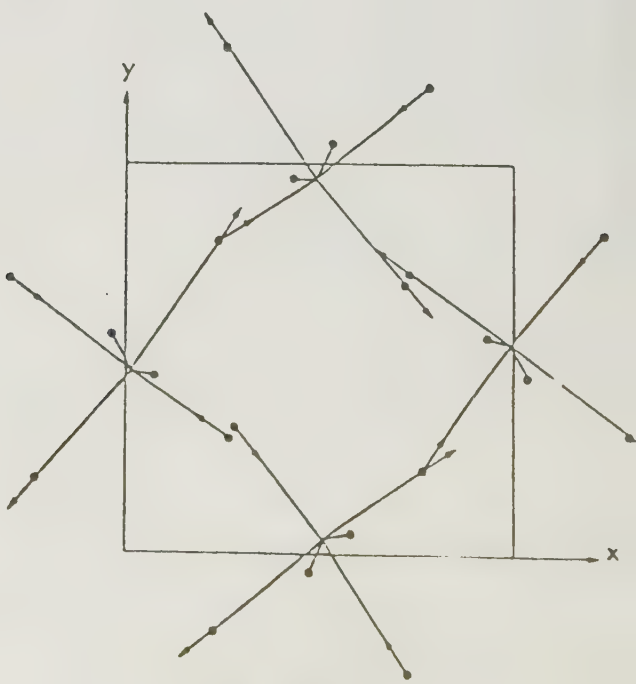
2 A_1	469 cm^{-1}		435 cm^{-1} couplée avec
2 A_2	462 cm^{-1}	couplée avec ν	289 couplée avec D
2 B_1	510 cm^{-1}		435 couplée avec ν
2 B_2	455 cm^{-1}		435 couplée avec ν



A_1 469



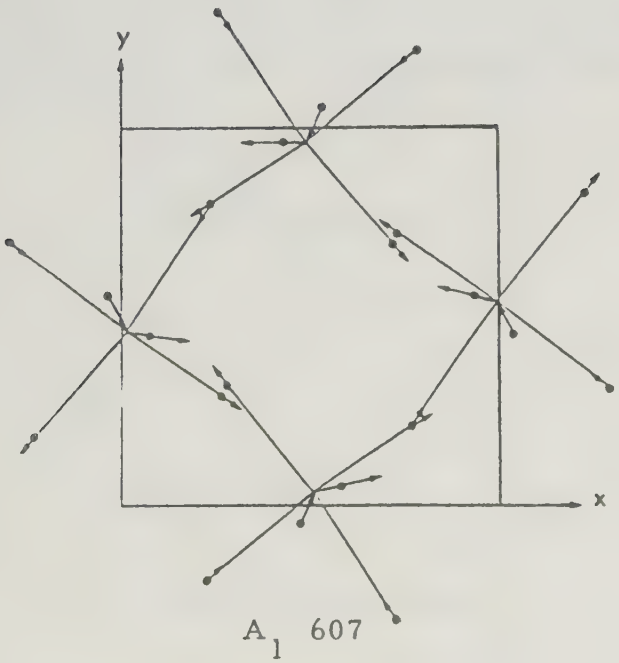
B_1 510



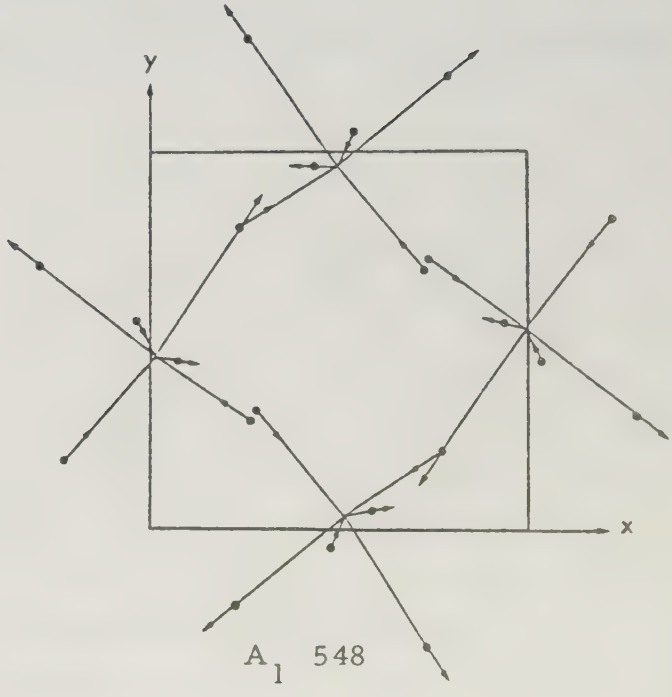
B_2 455

ν_3 oct.

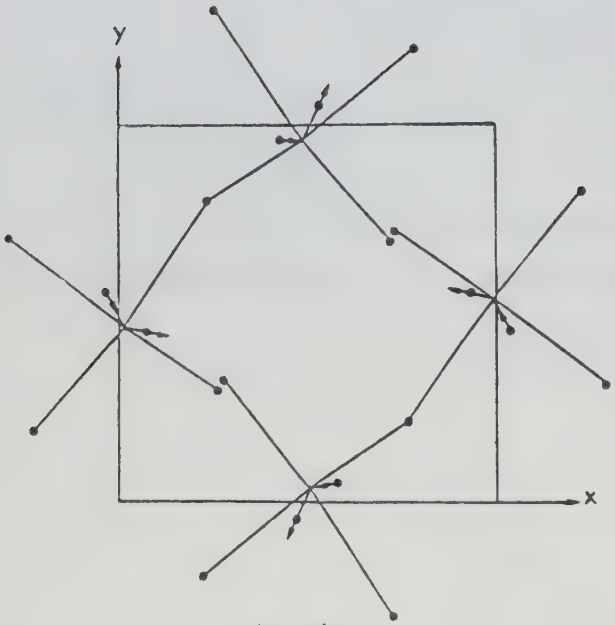
$3\ A_1$	607 cm^{-1}	548 cm^{-1}	200 couplée avec D
$3\ A_2$	607 cm^{-1}	548 cm^{-1}	basse fréquence
$3\ B_1$	548 cm^{-1}	390 couplée avec γ et D	340 couplée avec γ et D
$3\ B_2$	548 cm^{-1}	435 couplée avec γ	basse fréquence



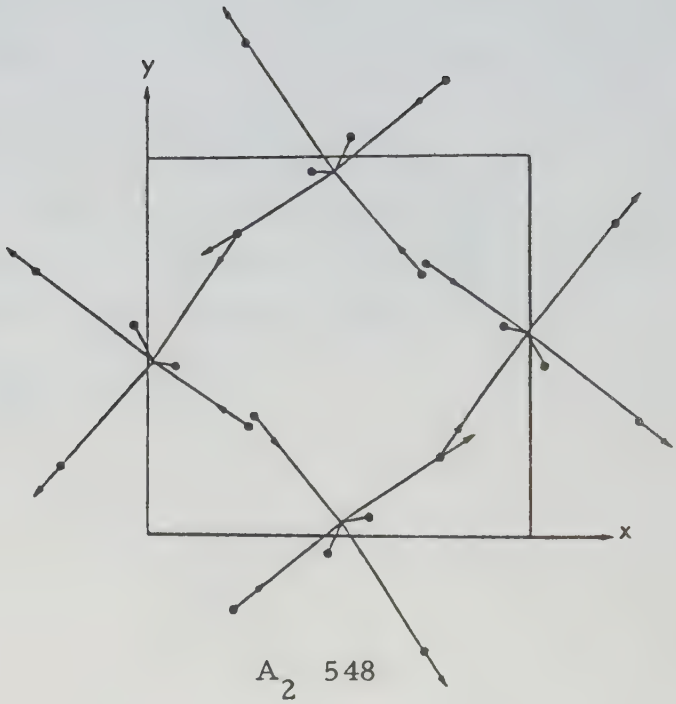
A_1 607



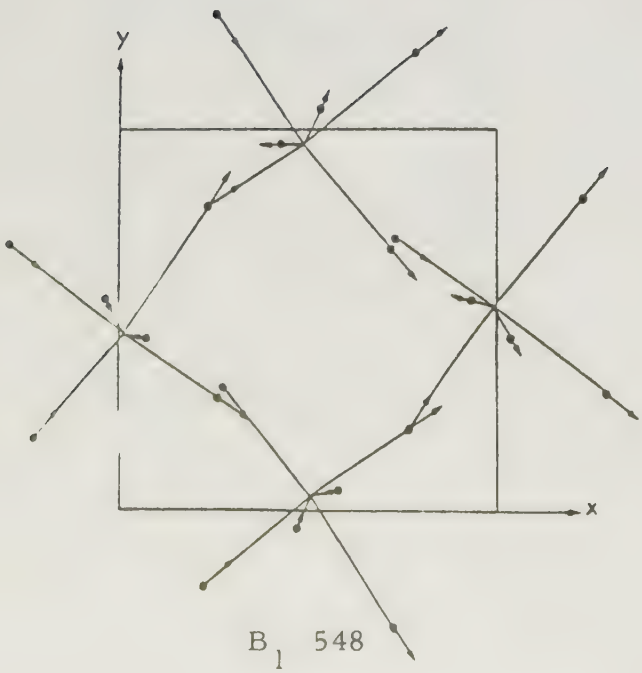
A_1 548



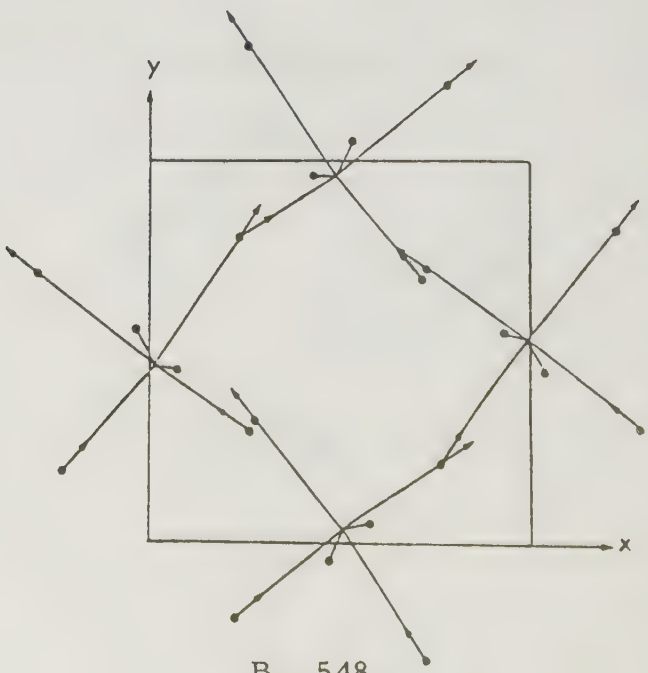
A_2 607



A_2 548



B_1 548



B_2 548

3 dans chaque mode, on en retrouve par nos calculs (Fig. 10) 6 entre 607 cm^{-1} et 455 cm^{-1} qui sont pratiquement pures, les 6 autres sont couplées assez fortement avec les mouvements de déformation.

Après les mouvements d'élongation des liaisons Ga-O on trouve les fréquences de déformation des angles O-Ga-O qui sont eux-mêmes couplés avec les élongations Ln-O dès 350 cm^{-1} environ ; puis, en basses fréquences (vers 200 cm^{-1}), on rencontre les vibrations de réseau proprement dites.

III-II-D - Discussion des résultats

Nous allons analyser les champs de force des deux séries de composés étudiés, en comparant d'une part les constantes de force des aluminates et des gallates, d'autre part, les constantes de force des trois gallates.

III-II-D-I - Comparaison des champs de force des aluminates et des gallates

Considérons les constantes de force calculées pour l'aluminate et le gallate de néodyme (tableau IX).

TABLEAU III-IX

Constantes de force (mdyn. $Å^{-1}$)	$NdAlO_3$	$NdGaO_3$	%
f d(Al-O, Ga-O)	1,23	1,14	7
f (O-Al-O, O-Ga-O)	0,89	0,71	20
f D(Nd-O)	0,30	0,21	30
f β(O-Nd-O)	0,27	0,18	33
f α(Al-O-Al, Ga-O-Ga)	0,04	0,06	
f (Al-O-Nd, Ga-O-Nd)	0,10	0,03	

On constate que le champ de force est plus élevé dans les aluminates, et ceci non seulement pour le réseau aluminium-oxygène, et

également pour le réseau lanthanide-oxygène mais dans une proportion plus grande.

La différence observée pour les constantes fd et f est à rapprocher de la variation des constantes de force dans des composés isomorphes d'arsenic et d'antimoine, situés l'un en dessous de l'autre dans le tableau de Mendeleiev, comme Al et Ga dans une colonne voisine (29) (30)

De même pour les constantes de force f D et f β qui diminuent entre $NdAlO_3$ et $NdGaO_3$ on retrouve qualitativement les résultats obtenus par M.T. Vandenborre et coll. lors de l'étude de $CaSb_2O_6$ et $CaAs_2O_6$ (30) où les liaisons Ca-O sont plus faibles que dans $CaSb_2O_6$. Cependant ici il faut noter la forte diminution du champ de force lanthanide par rapport au champ de force de Al(Ga)-O.

III-II-D-2- Champ de force des gallates

Si l'on considère pour un gallate donné les constantes de force des six liaisons de l'octaèdre GaO_6, celles des liaisons d_1 et d_2 sont sensiblement supérieures aux quatre autres, alors que les longueurs des six liaisons sont très voisines (respectivement 1,97 et 2,03 Å dans $NdGaO_3$). On a donc dans le cristal, une direction privilégiée le long de l'axe d'ordre 2. Ceci est très visible sur les schémas de vibrations où les mouvements des liaisons d_1 et d_2 sont en général bien distincts de ceux des autres liaisons.

Si l'on compare maintenant les constantes de force calculées pour les trois gallates étudiés, on voit que les liaisons d_1 et d_2 ont des constantes voisines pour les trois composés, tandis que les liaisons d_3 à d_6 sont plus fortes d'environ 17 % dans $NdGaO_3$ que dans $LaGaO_3$; ceci ne peut pas être attribué à la faible variation des paramètres cristallins ; en effet, nous n'avons rien observé de tel dans les aluminates correspondants.

III-II-D-3- Conclusion

Les données spectroscopiques ont mis en évidence la diminution du champ de force des gallates par rapport à celui des aluminates et pour les gallates l'existence d'une direction privilégiée suivant l'axe d'ordre 2 dont l'importance diminue du composé $LaGaO_3$ à celui de $NdGaO_3$.

Cette différence du comportement des aluminates et des gallates est certainement à rapprocher du fait que les aluminates présentent une structure pérovskite pour tous les lanthanides alors que les gallates passent de la structure pérovskite pour La, Pr, Nd à la structure grenat pour les autres lanthanides ; en effet le gallium a peu tendance à se placer en site octaèdrique mais plutôt en site tétraédrique (Geller).

L'évolution du champ de force entre La Ga O_3 et Nd Ga O_3 correspondait donc à l'évolution structurale : lorsque le numéro atomique du lanthanide augmente, la direction privilégiée de la structure pérovskite orthorhombique tend à disparaître jusqu'à ce que la structure pérovskite ne se forme plus et laisse place à la structure grenat.

III-III - ETUDE VIBRATIONNELLE DES GRENATS

III-III-A - Bibliographie

Les grenats d'aluminates et de gallates de terres rares ont fait l'objet de nombreuses études par spectroscopies infra-rouge et Raman ; ces travaux ont porté plus particulièrement sur l'étude des effets électroniques et des transitions entre niveaux d'énergie des ions terres rares Ln^{3+}, par spectroscopie dans l'infra-rouge lointain (10-12) en proche infra-rouge(13) et par spectroscopie Raman électronique (14).

D'autres auteurs ont publié une étude vibrationnelle de divers grenats. Les premiers travaux sont ceux de Tarte (15) qui a étudié les fréquences vibrationnelles des tétraèdres AlO_4 et des octaèdres AlO_6 'isolés' ou 'condensés'. Il donne le spectre d'absorption infra-rouge de Y Al G ; il mentionne d'une part que dans la structure grenat les tétraèdres Al O_4 et les octaèdres Al O_6 peuvent être considérés comme isolés, d'autre part, que le domaine de vibration de chaque espèce est différent pour les mouvements d'élongation des liaisons Al-O : vers 700-800 cm^{-1} on rencontre les vibrations d'élongation des liaisons de AlO_4 et seulement vers 500 cm^{-1} celles des liaisons de AlO_6.

Koningstein (16) donne les spectres Raman de monocristaux de Y Al G, Y Ga G et Yb Ga G. Dans son attribution de fréquences observées, il considère la structure grenat comme constituée d'une part, de tétraèdres Al O_4 isolés et d'autre part d'atomes Al et Ln eux aussi isolés ; de ce fait il construit un tableau de corrélation montrant ce que deviennent dans la symétrie Oh du grenat, les 4 fréquences du tétraèdre AlO_4 (Td) et les mouvements de translation des atomes Al et Ln. Hurrell et coll (17) et Song et coll (18) présentent les spectres de diffusion Raman polarisés de Y Al G (17) Yb Al G, Yb Ga G, Lu Al G et Lu Ga G (18) . Hurrell et coll présentent la structure grenat de manière classique, en considérant les vibrations des tétraèdres et des octaèdres AlO_4 et AlO_6. Ayant constaté

que tous les oxygènes de la structure grenat sont équivalents, ils en déduisent qu'il n'y a pas de liaisons privilégiées dans les polyèdres et que les mouvements de vibration d'élongation dans AlO_4 et AlO_6 se situent dans les mêmes domaines de fréquences.

III-III-B - Etude théorique

III-III-B-I - Dénombrement théorique des vibrations :
des composés $Ln_3M_5O_{12}$ (M = Al,Ga).

Rappelons que la structure grenat possède la symétrie Ia3d (O_h^{10}) avec huit unités formulaires par maille. Du fait qu'il s'agit d'un réseau cubique centré, le dénombrement des vibrations par la méthode de Bhagavantram (20) s'effectue en ne considérant que quatre unités formulaires. On obtient la représentation suivante :

$$\Gamma_{opt} = \underset{(R)}{3\,A'g} + \underset{(i)}{5\,A2g} + \underset{(R)}{8Eg} + \underset{(i)}{14\,F1g} + \underset{(R)}{14\,F2g} + \underset{(i)}{5\,A1u} + \underset{(i)}{5\,A2u}$$

$$+ \underset{(i)}{10\,Eu} + \underset{(IR)}{17\,F'u} + \underset{(i)}{16\,F2u}$$

avec $\Gamma_{ac} = F1u$.

soit 17 bandes d'absorption infra-rouge et 25 raies de diffusion Raman attendues.

III-III-B-2 - Corrélations entre les mouvements du tétraèdre et de l'octaèdre isolés,et ceux dans le cristal.

Nous avons établi une corrélation entre les mouvements de vibration d'un tétraèdre AlO_4 isolé (Td), d'un octaèdre AlO_6 isolé (O_h) et l'éclatement de ces mouvements dans le cristal. Nous présentons sur le tableau X ces corrélations pour les seuls mouvements d'élongation des liaisons Al-O, c'est-à-dire les trois mouvements existant dans AlO_6 (Fig. 2) et les deux mouvements existant dans AlO_4 (γ_1 élongation symétrique, γ_3 élongation antisymétrique)

TABLEAU III-X

Corrélation entre les mouvements d'élongation de AlO_4 et AlO_6 isolés et dans le cristal.

AlO_4		Groupe de site		Cristal
T_d		S_4		O_h
ν_1 Al	→	A	→	A1g+A2u+Eg+Eu+F1g+F2u (R) (R)
ν_3 F2	⇝	B	→	A1u+A2g+Eg+Eu+F1u+F2g (R) (I.R) (R)
		2 E	→	2F1g+2F1u+2F2g+2F2u (IR) (R)

AlO_6		Groupe de site		Cristal
O_h		S_6		O_h
ν_1 A1g	→	Ag	→	A1g+A2g+F1g+F2g (R) (R)
ν_2 Eg	→	2 Eg	→	2Eg+2F1g+2F2g (R) (R)
ν_3 F1u	⇝	Au	→	A1u+A2u+F1u+F2u (I.R)
		2 Eu	→	2Eu+2F1u+2F2u (I.R)

Ce tableau est particulièrement intéressant du fait que certains mouvements n'apparaîtront qu'en Raman, d'autres seulement en infra-rouge.

En infra-rouge on devra observer :

- ν_3 de AlO_4 avec 3 bandes
- ν_3 de AlO_6 avec 3 bandes

En Raman, on devra observer :

- γ_1 de AlO_4 avec 2 raies
- γ_3 de AlO_4 avec 4 raies
- γ_1 de AlO_6 avec 2 raies
- γ_2 de AlO_6 avec 4 raies

III-III-C - Etude expérimentale

Nous avons étudié d'une part une série de gallates $Ln_3Ga_5O_{12}$ (Ln = Pr, Nd, Gd, Dy, Er) d'autre part le système $Er_3Ga_5O_{12}$ - $Er_3Al_5O_{12}$ avec quatre solutions solides intermédiaires.

Nous présentons les différents spectres vibrationnels obtenus sur les figures 11, 12, 13, 14. La figure 12 ne présente les spectres de diffusion Raman que de 3 composés, ceux des dérivés de Pr et Nd n'ayant pas pu être obtenus. Les tableaux XI, XII, XIII et XIV montrent l'évolution des fréquences d'un composé à l'autre.

Les spectres infra-rouge que nous avons enregistrés sont très proches de celui publié par Tarte pour Yb Ga G (15). En ce qui concerne les spectres Raman, on a, d'après la littérature, des variations de profil d'un composé à l'autre, si bien que nous avons eu peu d'éléments de comparaison ; cependant il semble que les fréquences observées par certains auteurs entre 750 et 900 cm^{-1} dans les aluminates et entre 700 et 800 cm^{-1} dans les gallates, qui présentent des intensités variables, sont absentes de nos spectres sauf pour le Dy Ga G où l'on observe une raie à 757 cm^{-1}.

III-III-D - Discussion

Etant donné que le nombre d'atomes dans la maille cristalline du grenat est très grand, les calculs par analyse en coordonnées normales ne peuvent pas être envisagés. Nous nous sommes donc limité à examiner l'ensemble des spectres de façon précise.

Fig. III-11 - Spectres des composés $Ln_3 Ga_5 O_{12}$

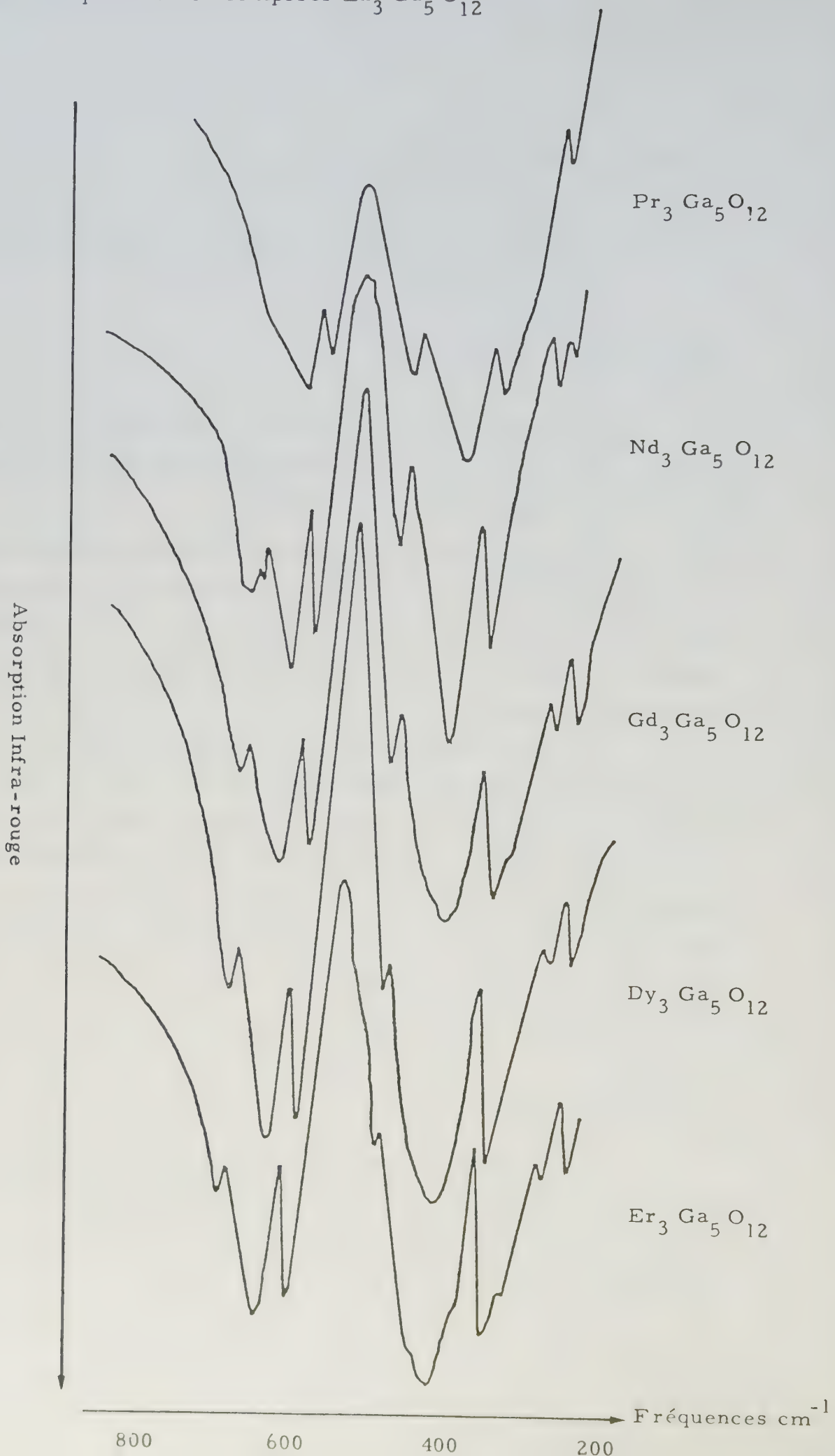


Fig. III-12 - Spectres de diffusion Raman de composé $Ln_3 Ga_5 O_{12}$

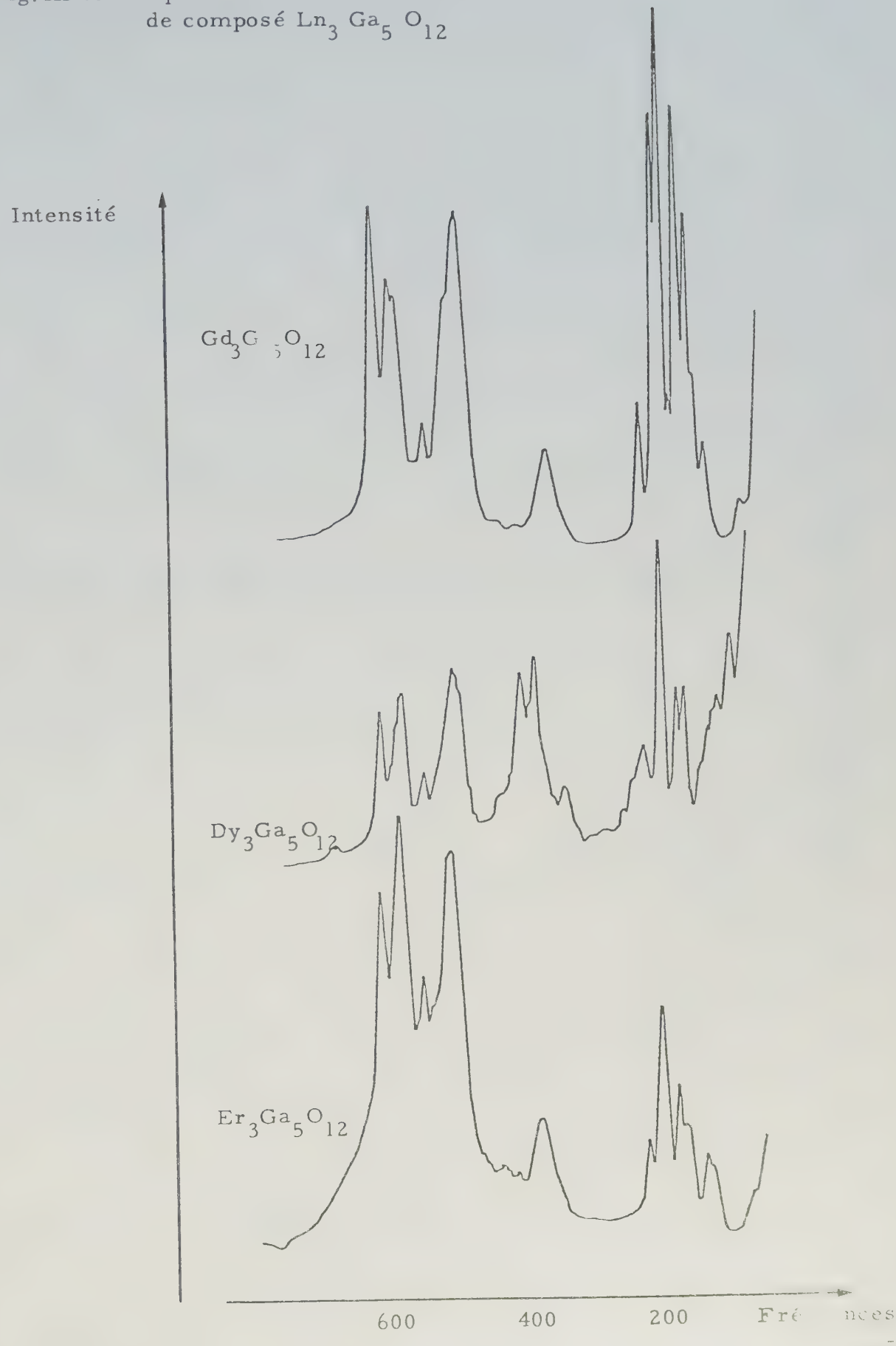
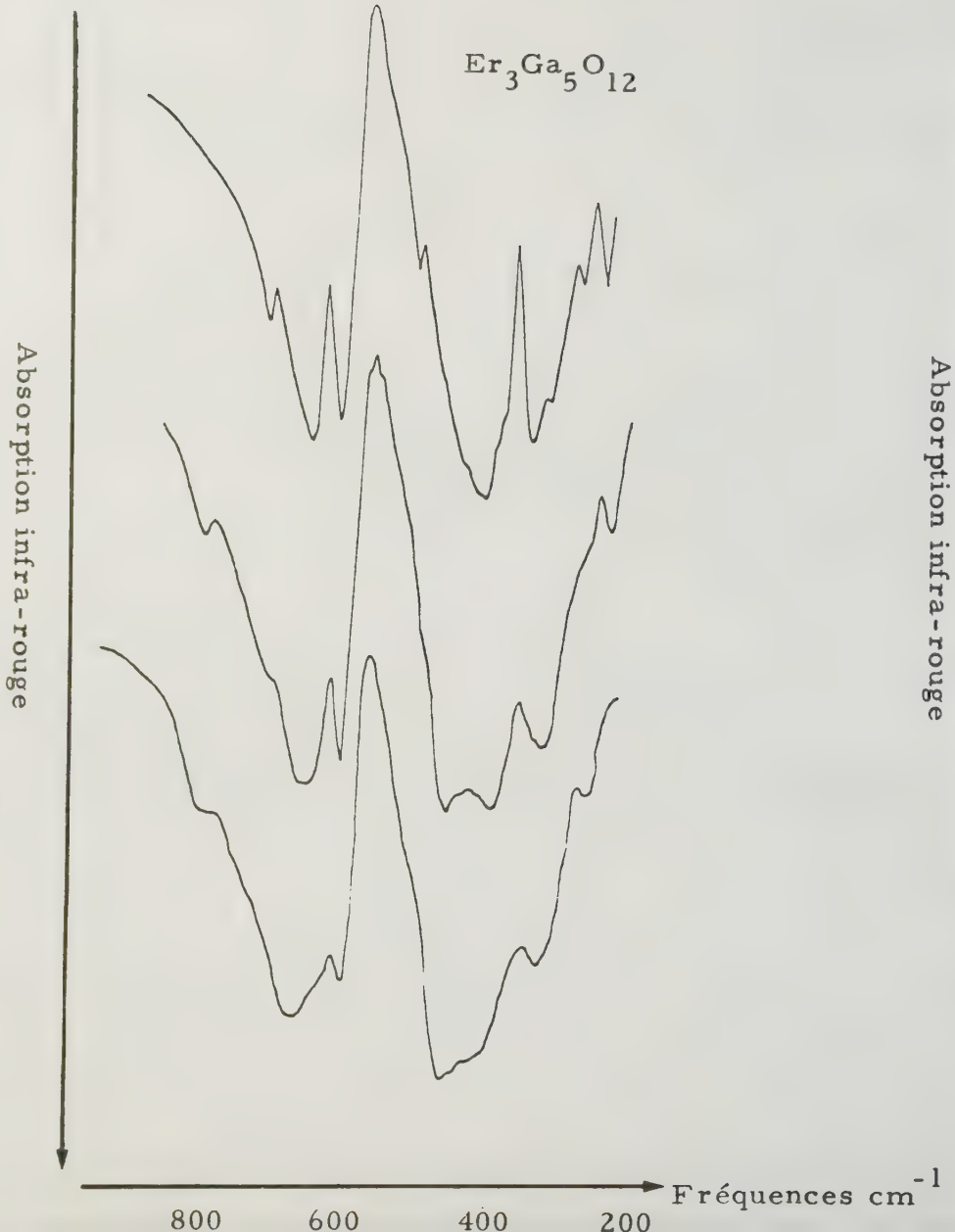


Fig. III-13 - Spectres des composés $Er_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}$



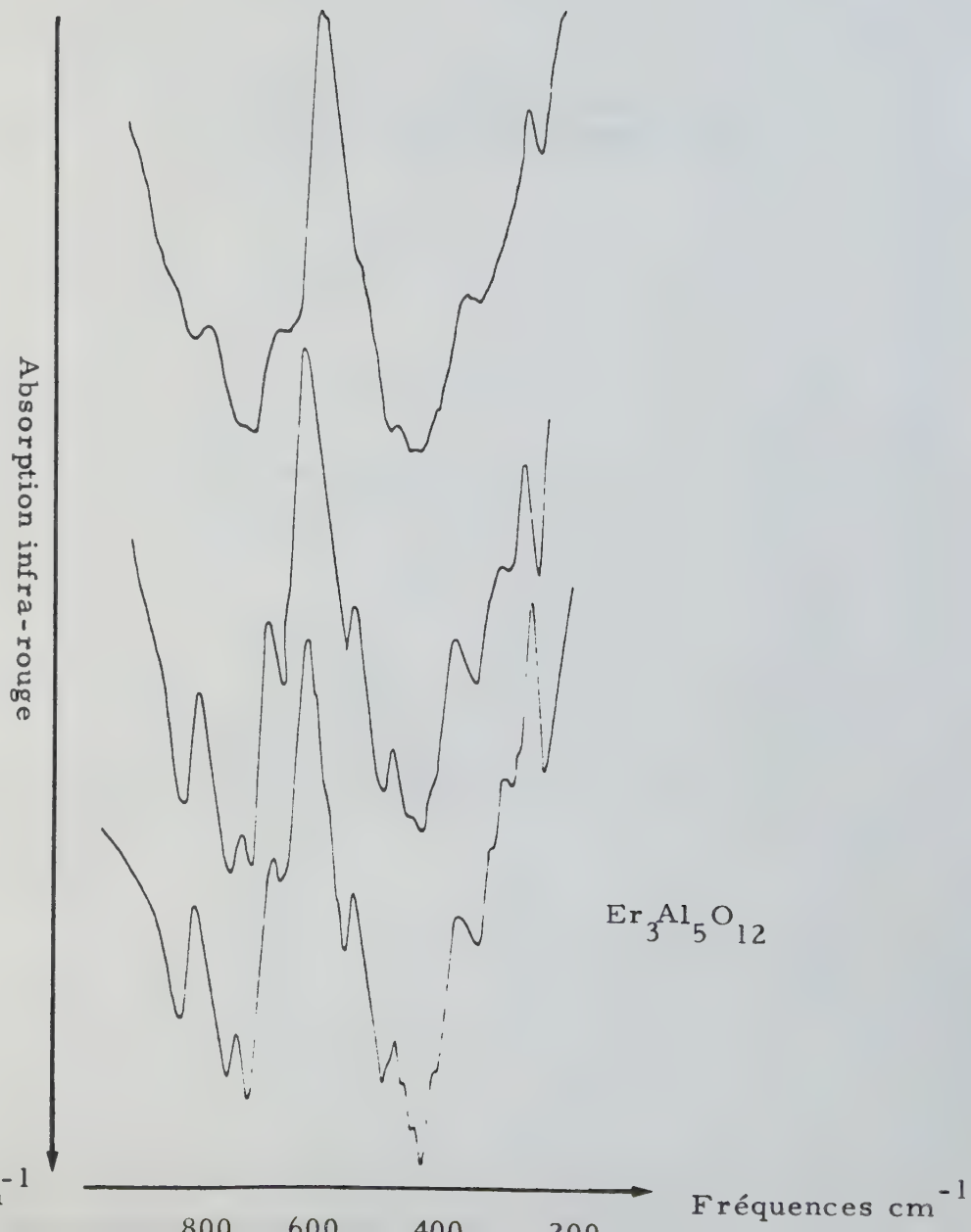


Fig. III-14 - Spectre de diffusion Raman de composés $Er_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}$

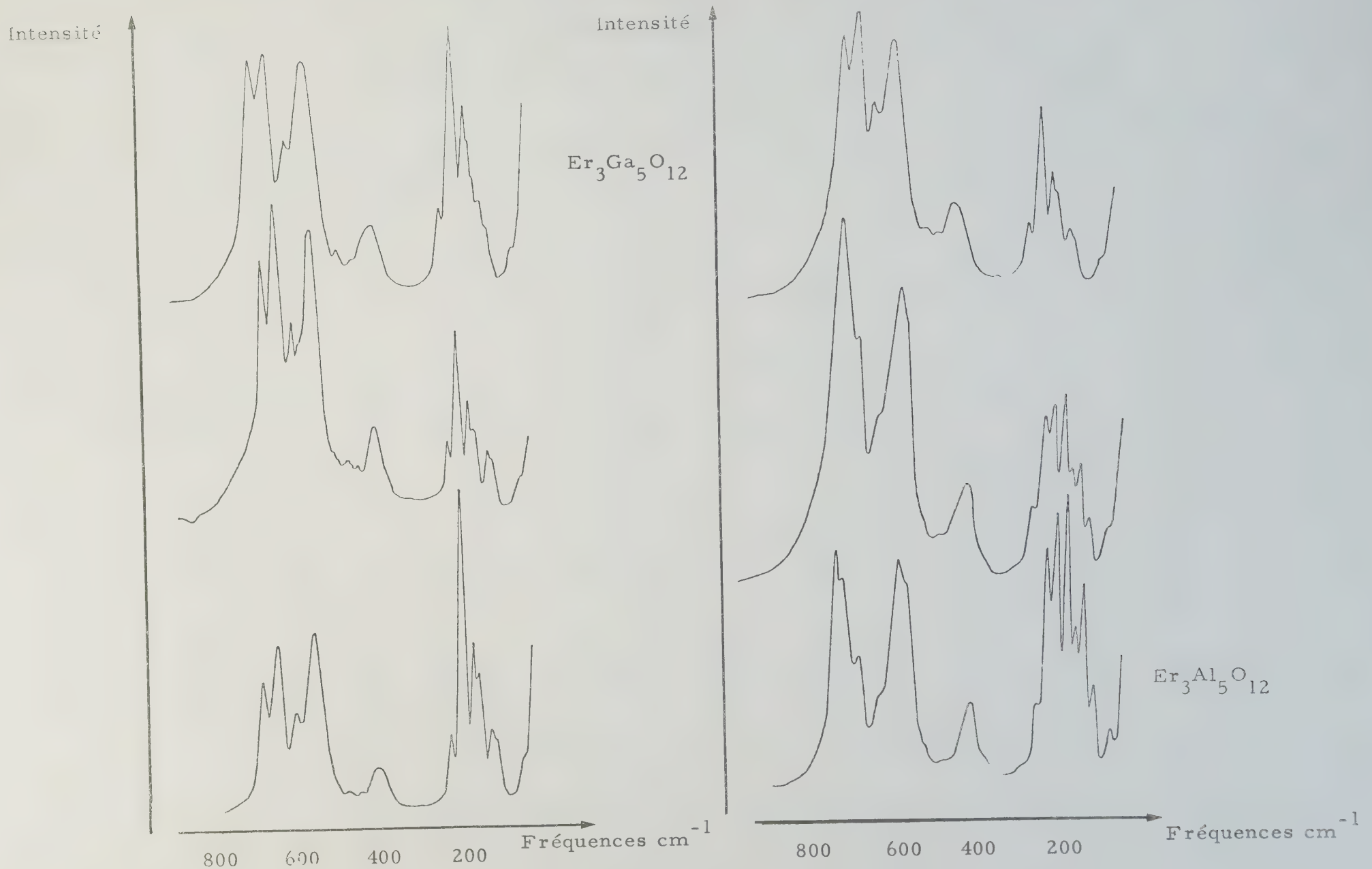


TABLEAU III-XI

Spectre d'absorption infra-rouge des gallates de structure grenat étudiés.(cm^{-1})

$Pr_3Ga_5O_{12}$	$Nd_3Ga_5O_{12}$	$Gd_3Ga_5O_{12}$	$Dy_3Ga_5O_{12}$	$Er_3Ga_5O_{12}$
650 (ep)	658	680	688	695
593 (F)	600	620	630	638
560 (M)	568	582	590	598
	505 (ep)			
				520 (ep)
	490 (ep)			
	475 (ep)			
449 (M)	447	470	480	485
	428 (ep)			
370 (F)	375	388	395	395
321 (M)	325	321	326	327
305		305		300
245	245	245	250	250
220	225	220	220	220

TABLEAU III-XII

Spectres de diffusion Raman des gallates de structure grenat étudiés. (cm^{-1})

$Gd_3Ga_5O_{12}$	$Dy_3Ga_5O_{12}$	$Er_3Ga_5O_{12}$
	757 (f)	
672 (TF)	673 (F)	672 (F)
647 (F)	647 (ep)	
634 (F)	634 (F)	635 (TF)
599 (f)	597 (M)	600 (M)
		583 (ep)
551 (ep)		
530 (TF)	546 (F)	550 (TF)
		526 (ep)
470 (tf)	490 (ep)	469 (f)
436 (tf)	434 (F)	445 (f)
386 (M)	408 (F)	411 (M)
	356 (f)	
	298 (tf)	
	262 (tf)	
230 (M)	226 (M)	223 (M)
205 (TF)		
	197 (TF)	198 (TF)
191 (TF)		
178 (f)		
165 (TF)	169 (M)	172 (M)
149 (TF)	159 (M)	155 (ep)
135 (ep)	131 (ep)	126 (M)
123 (f)	117 (tf)	115 (ep)
	104 (f)	
65 (f)		38 (f)

TABLEAU III-XIII

Spectres d'absorption infra-rouge des composés du système $Er_3Ga_5O_{12}$ - $Er_3Al_5O_{12}$ de structure grenat.

$Er_3Ga_5O_{12}$	$Er_3(Ga_{0,8}Al_{0,2})O_{12}$	$Er_3(Ga_{0,6}Al_{0,4})O_{12}$	$Er_3(Ga_{0,4}Al_{0,6})O_{12}$	$Er_3(Ga_{0,2}Al_{0,8})O_{12}$	$Er_3Al_5O_{12}$
(M) 695 (GaO_4)	(ép) 712 (GaO_4)		(f) 775 (AlO_4)	(F) 785 (AlO_4)	(M) 790 (AlO_4)
(TF) 638 (GaO_4)	(TF) 660 (GaO_4	(TF) 685 (GaO_4)	(TF) 715 (AlO_4)	(TF) 725 (AlO_4)	(F) 725 (AlO_4)
			(TF) 692(AlO_4+GaO_4)	(TF) 695 (AlO_4)	(F) 695 (AlO_4)
		(ep) 650 (GaO_4)	(ep) 650(AlO_4+GaO_4)	(M) 643 (AlO_4)	(f) 647 (AlO_4)
(TF) 598 (GaO_4)	(TF) 606 (GaO_4)	(f) 615 (GaO_4)			
(ep) 520 (GaO_6)		(ep) 530 (AlO_6)	(ep) 535 (AlO_6)	(f) 552 (AlO_6)	(M) 559 (AlO_6)
(f) 485 (GaO_6)	(ep) 498 (AlO_6+GaO_6)	(TF) 472 (AlO_6)	(TF) 490 (AlO_6)	(M) 505 (AlO_6)	(M) 510 (AlO_6)
	(TF) 457 (AlO_6)	(ep) 452 (AlO_6)	(TF) 455 (AlO_6)	(F) 450 (AlO_6)	(TF) 455 (AlO_6)
(TF) 393 (GaO_6)	(TF) 398 (GaO_6)	(ep) 435 (AlO_6)		(ep) 430 (AlO_6)	(ep) 430 (AlO_6)
(ep) 365 (GaO_6)					
(M) 326 (def.)	(M) 327 (def.)	(M) 342 (def.)	(f) 360 (def.)	(M) 365 (def.)	(f) 370 (def.)
(f) 300 (def.)				(ep) 320 (def.)	(f) 318 (def.)
(f) 250 réseau	(ep) 270 réseau	(f) 270 réseau	(M) 270 réseau	(M) 270 réseau	(M) 273 réseau
) 220	(f) 227	(tf) 225	(tf) 220		

TABLEAU III-XIV

Spectres de diffusion Raman

(cm^{-1})

$Er_3Ga_5O_{12}$	$Er_3(Ga_{0,8}Al_{0,2})O_{12}$	$Er_3(Ga_{0,6}Al_{0,4})O_{12}$	$Er_3(Ga_{0,4}Al_{0,6})O_{12}$	$Er_3(Ga_{0,2}Al_{0,8})O_{12}$	$Er_3Al_5O_{12}$
					727 (F)
672 (F)	682 (TF)	692 (TF)	698 (TF)	699 (TF)	712 (F)
635 (TF)	645 (TF)	656 (TF)	658 (F)	654 (F)	669 (M)
600 (M)	604 (M)	610 (f)	603 (ep)	607 (ep)	625 (ep)
				567 (TF)	575 (TF)
550 (TF)	563 (TF)	565 (TF)	561 (TF)		
				544 (ep)	557 (ep)
526 (ep)	481 (f)	490 (f)		497 (ep)	485 (f)
469 (f)					
445 (f)	447 (f)	447 (tf)		456 (f)	465 (f)
411 (M)	408 (M)	404 (M)	398 (M)	393 (M)	402 (M)
					359 (f)
					335 (tf)
					277 (tf)
223 (M)	228 (M)	231 (M)	235 (f)	238 (f)	247 (f)
198 (TF)	200 (F)	202 (TF)	205 (F)	212 (F)	215 (F)
			195 (ep)	192 (F)	188 (TF)
172 (M)	171 (M)	170 (F)	173 (M)	165 (F)	165 (TF)
155 (ep)	156 (ep)	159 (ep)	160 (ep)	145 (f)	143 (f)
126 (M)	129 (f)	130 (f)	149 (f)	125 (M)	124 (F)
115 (ep)	115 (ep)	116 (tf)	135 (f)	106 (f)	100 (f)
38 (f)	52 (f)	48 (f)			59 (tf)

III-III-D-1 - Considérations structurales

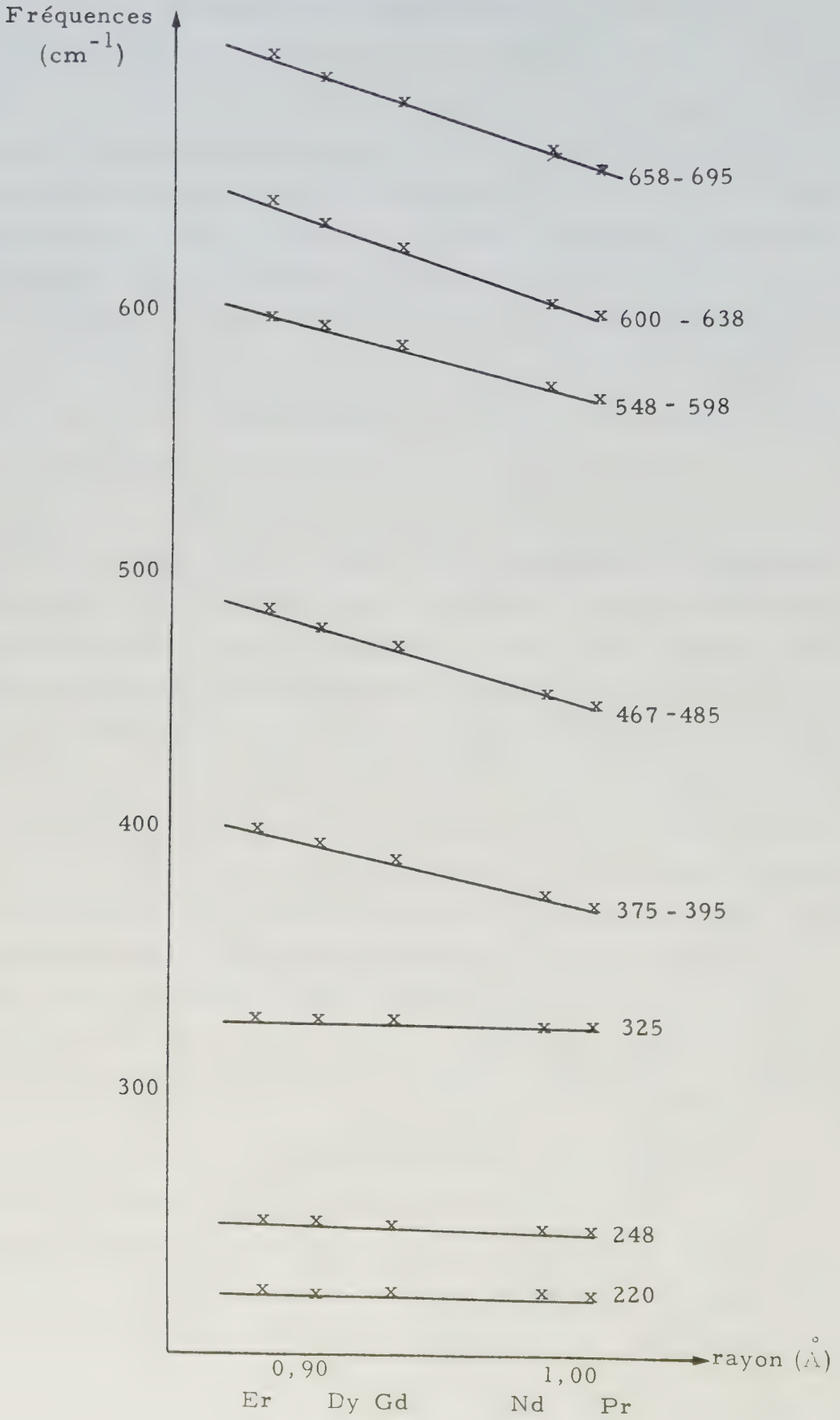
Si l'on examine la structure grenat, on peut constater que tous les atomes d'oxygène sont identiques car ils sont liés chacun à un tétraèdre AlO_4, un octaèdre AlO_6 (M = Al, Ga) et deux dodécaèdres contenant les ions Ln^{3+}. On a donc des liaisons M - O du type ponté comme dans la pérovskite. Cependant, toutes les liaisons M - O ne sont pas équivalentes puisque les atomes M sont dans des tétraèdres ou des octaèdres ; de plus, la longueur de ces liaisons est de l'ordre de 1,75 Å dans MO_4 et 1,95 Å dans les MO_6 ; on peut donc penser, comme le dit Tarte (15) que les vibrations M-O des tétraèdres auront des fréquences plus élevées que celles des octaèdres.

Comparons les spectres infra-rouge de composés pérovskite et grenat, par exemple ceux de $NdGaO_3$ et $Nd_5Ga_5O_{12}$: on a vu que dans la pérovskite des élongations des liaisons Ga-O des octaèdres GaO_6 se situent entre 610 et 450 cm^{-1} pour des liaisons d'environ 2 Å ; dans cette structure les octaèdres reliés les uns aux autres par leurs sommets forment des chaînes le long desquelles les mouvements de vibration peuvent se propager ; par contre dans la structure grenat, les octaèdres sont isolés et de ce fait, les mouvements de vibration se situeront certainement à des fréquences plus basses. Ceci est en accord avec les observations de Tarte (15) qui précise que les vibrations d'élongation dans les octaèdres AlO_6 isolés, se situent entre 530 et 400 cm^{-1} au lieu de 680-500 cm^{-1} dans les octaèdres "condensés", c'est-à-dire formant des chaînes. Les liaisons Ln-O ont une longueur d'environ 2,50 Å voisine de celle rencontrée dans les pérovskites, donc on peut s'attendre à ce que les mouvements de vibration de réseau se retrouvent approximativement aux mêmes fréquences que dans les pérovskites.

III-III-D-2 - Etude des gallates $Ln_3Ga_5O_{12}$ (Ln = Pr, Nd, Gd, Dy, Er)

Les spectres d'absorption infra-rouge montrent un accroissement de la valeur des fréquences quand on passe du composé de praséodyme à celui d'erbium, pour le domaine situé au dessus de 350 cm^{-1}. Cette évolution est directement liée au rayon ionique du lanthanide (32) comme le montre la figure 15

Fig. III-15 - Variations des fréquences en fonction du rayon du lanthanide.



Par contre en dessous de 350 cm^{-1} les valeurs des fréquences restent constantes. Les spectres de diffusion Raman présentent pour les fréquences supérieures à 600 cm^{-1} et celles inférieures à 250 cm^{-1} des fréquences constantes, et entre ces deux domaines des valeurs qui croissent avec le numéro atomique du lanthanide.

D'après ces résultats, on voit que le lanthanide influence sensiblement sauf pour les plus hautes fréquences Raman les mouvements du réseau gallium-oxygène alors que les liaisons Ln-O semblent ne pas être affectées par un changement de lanthanide.

III-III-D-3 - Etude du système $Er_3Ga_5O_{12}$ - $Er_3Al_5O_{12}$

Nous avons étudié le gallate et l'aluminate d'erbium ainsi que quatre gallo-aluminates de composition variable ; en nous appuyant sur le fait que le gallium a tendance à se mettre en site tétraédrique, il nous a paru intéressant de préparer les solutions solides précitées car devant présenter la répartition en site suivante pour les ions aluminium et gallium.

TABLEAU III-XVI

	Composés	Tétraèdres	Octaèdres
I	$Er_3Ga_5O_{12}$	6 GaO_4	4 GaO_6
II	$Er_3(Ga_{0,8}Al_{0,2})_5O_{12}$	6 GaO_4	2 GaO_6 + 2 AlO_6
III	$Er_3(Ga_{0,6}Al_{0,4})_5O_{12}$	6 GaO_4	4 AlO_6
IV	$Er_3(Ga_{0,4}Al_{0,6})_5O_{12}$	4 GaO_4+2 AlO_4	4 AlO_6
V	$Er_3(Ga_{0,2}Al_{0,8})_5O_{12}$	2 GaO_4+4 AlO_4	4 AlO_6
VI	$Er_3Al_5O_{12}$	6 AlO_4	4 AlO_6

L'ensemble des résultats obtenus nous conduisent à faire un certain nombre de remarques :

- La comparaison des spectres de I et VI montre que les fréquences de vi-

bration des gallates sont plus basses de 50 à 100 cm^{-1} que celles des aluminates, comme nous l'avons vu pour les pérovskites, et cette variation est observée à la fois pour le réseau Ga-O et le réseau Al-O mais aussi pour les mouvements de réseau du lanthanide.

- La comparaison des spectres infra-rouge des composés I et VI nous a permis de proposer une attribution des domaines de fréquences dues aux vibrations d'élongation Al-O.

Le massif constitué de trois bandes qui sont comprises entre 700 et 580 cm^{-1} dans le gallate et 820 et 650 cm^{-1} dans l'aluminate peut être attribué à la fréquence γ_3 du tétraèdre ; et le domaine compris entre 500 et 390 cm^{-1} dans le gallate et 600 et 450 cm^{-1} dans l'aluminate peut être attribué à la fréquence γ_3 de l'octaèdre. En effet, si l'on examine le spectre du composé II, où l'on a, à la fois des octaèdres AlO_6 et GaO_6, on observe un dédoublement entre 400 et 460 cm^{-1} en 2 bandes correspondant respectivement aux fréquences rencontrées dans le gallate et dans l'aluminate et attribuées à γ_3 de l'octaèdre. De même sur le spectre de IV, où l'on a à la fois des tétraèdres AlO_4 et GaO_4 on voit apparaître des dédoublements dans le domaine de 800 - 600 cm^{-1} où les bandes à 775, 715 et 692 cm^{-1} peuvent être identifiées aux fréquences à 790, 725 et 695 cm^{-1} de VI et les bandes à 692 et 650 cm^{-1} à celles du composé I qui sont 695 et 638 cm^{-1}.

Les fréquences observées aux environs ou en dessous de 393 cm^{-1} dans le gallate et 455 cm^{-1} dans l'aluminate, sont certainement plus ou moins couplées, comme on l'a vu dans la pérovskite avec les déformations angulaires O-Al-O et O-Ga-O beaucoup plus délicates à distinguer.

- La comparaison du profil des spectres Raman des 6 composés, ne permet pas de faire des remarques sur l'attribution des fréquences, comme l'a permis l'étude infra-rouge. Cependant, en nous basant sur les études de polarisation (Hurrell) et sur le tableau de corrélation, nous proposons l'attribution suivante pour l'aluminate, par exemple :

. Au dessus de 650 cm^{-1} on aurait les mouvements γ_1 et γ_3 des

tétraèdres AlO_4 où 6 raies sont attendues ; nous avons déjà précisé qu'il manquait des fréquences vers 750-800 cm^{-1} qui pourraient être de préférence attribuées aux mouvements γ_3, ce mouvement ayant généralement une très faible intensité en diffusion Raman dans les molécules tétraédriques. Entre 640 et 375 cm^{-1} on aurait les mouvements γ_1 et γ_2 des octaèdres AlO_6 où 6 raies sont attendues, les plus hautes fréquences (500 cm^{-1}) étant dues à γ_1. Les fréquences situées en dessous de 350 cm^{-1} correspondent comme pour l'infra-rouge aux déformations angulaires Al-O-Al.

Cette attribution se retrouve sur le spectre du gallate qui possède le même profil.

III-IV - CONCLUSION

L'étude vibrationnelle des composés de structure pérovskite $LnMO_3$ (M = Al, Ga) nous a conduit à analyser des composés présentant les déformations rhomboédrique et orthorhombique de la pérovskite. Pour les aluminates $LnAlO_3$ (Ln = La, Pr, Nd) une analyse en coordonnées normales a permis de définir un champ de force de 7 constantes de force principales et 4 constantes d'interaction ; de même pour les gallates $LnGaO_3$ (Ln = La, Pr, Nd) nous avons pu définir un champ de force de 22 constantes de force principales et 3 constantes d'interaction ; ces calculs ont montré un accord entre fréquences calculées et fréquences observées d'environ 3 % ; le champ de force défini pour les aluminates rhomboédriques a pu être transféré aux gallates orthorhombiques.

Cette étude a montré que les aluminates ont un champ de force plus élevé par rapport à celui des gallates non seulement pour le réseau M-O mais aussi pour le réseau lanthanide-oxygène.

Alors que les spectres vibrationnels des trois aluminates étudiés étaient pratiquement identiques, ceux des trois gallates présentaient des différences de profil donc des valeurs de fréquences variables, ce qui nous a alors amené à effectuer un calcul pour chacun des composés. Ceci est dû au fait que les liaisons Al-O dans les aluminates sont toutes identiques à cause de la symétrie, alors que dans les gallates, les octaèdres GaO_6 sont très déformés. Les liaisons Ga-O ont des constantes de force différentes : en effet, on a pu voir qu'il existait dans les gallates une direction privilégiée, parallèle à l'axe d'ordre 2 le long de laquelle les constantes de force Ga-O sont plus fortes. Cette direction privilégiée tend à disparaître lorsque l'on passe de $LaGaO_3$ à $NdGaO_3$ du fait de l'importance que prennent les autres liaisons ; ceci pourrait être un facteur favorisant la transformation en grenat ; en effet on n'obtient plus de pérovskite pour les gallates de lanthanide de numéro atomique supérieur à celui de Nd lorsque l'on cherche à les synthétiser dans les conditions ordinaires de température et de pression.

L'étude des composés de structure grenat a montré l'influence du rayon ionique du lanthanide sur la plupart des fréquences dues aux mouvements des tétraèdres MO_4 et des octaèdres MO_6 que l'on pourrait relier au champ de force : plus le rayon ionique du lanthanide est petit, plus le champ de force du grenat est fort. D'autre part, nous avons pu confirmer lors de l'étude du système $Er_3Ga_5O_{12}$ - $Er_3Al_5O_{12}$ que le gallium se place préférentiellement en site tétraédrique, résultat obtenu lors de l'étude cristallographique.

Enfin nous avons proposé une attribution des fréquences de vibration en spectroscopie infra-rouge et Raman, confirmant les résultats de Tarte, à savoir que les vibrations des tétraèdres MO_4 se situent entre 800 cm^{-1} et 600 cm^{-1} et les vibrations des octaèdres MO_6 plus basses entre 560 cm^{-1} et 400 cm^{-1}.

Les fréquences des mouvements d'élongation Ga-O (GaO_6) de la pérovskite sont semblables à celles de Ga-O (GaO_4) du grenat. Par contre, celles de GaO (GaO_6) du grenat sont plus basses. Les fréquences des mouvements des déformations angulaires et des vibrations de réseau ont des valeurs semblables pour les deux structures. On peut donc supposer que les deux champs de force sont voisins. Ceci est à rapprocher de la stabilité comparable des deux phases qui peuvent exister simultanément.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail deux modèles structuraux d'oxydes mixtes l'un de type pérovskite et l'autre de type pyrochlore ont été considérés. Ces modèles ont en commun des enchaînements d'octaèdres jointifs par leurs sommets dans deux arrangements de symétrie cubique sujets à des déformations de type rhomboédrique. Dans certains cas la symétrie peut en outre subir des évolutions ultérieures qui méritaient d'être précisées.

Nous avons donc synthétisé d'une part des solutions solides de gallo-aluminates et d'aluminates mixtes de lanthanide de type pérovskite et d'autre part, des niobates de plomb de type pyrochlore. Puis nous avons procédé à l'étude cristallo-chimique de ces composés, étude que nous avons approfondie par un examen spectroscopique ou microscopique.

L'étude des composés de type pérovskite nous a conduit à mettre en évidence un certain nombre de faits relatifs aux facteurs influençant les domaines d'existence des phases rhomboédriques ainsi qu'aux modes de passage d'une solution solide rhomboédrique à une solution solide orthorhombique et sur les déplacements des cations lanthanides pour diverses phases.

La symétrie des pérovskites ABO_3 est influencée par la taille du rayon des ions A et B Ces rayons induisent une phase rhomboédrique d'autant plus importante que les premiers sont grands alors que les seconds sont petits Il faut noter également qu'à haute température, on a

une évolution vers une symétrie plus élevée.

En ligne générale on retrouve l'influence du facteur taille du cation lanthanidique bien qu'il soit presque toujours perturbé par l'apparition d'une phase pseudo-cubique sauf pour $Pr(Ga_xAl_{x-1})O_3$ et que l'effet dopant stabilise la forme de haute température de $LaGaO_3$.

L'effet de taille du rayon lanthanidique est surtout déterminant en ce qui concerne :

- les solutions solides rhomboédriques des oxydes mixtes $Al(Eu_{1-x}Ln_x)O_3$ où Ln = La, Pr et Nd pour lesquelles on constate une diminution du domaine d'existence en fonction de la décroissance de la valeur du rayon.

- les solutions solides orthorhombiques pour les oxydes mixtes $Al(Nd_xLn_{1-x})O_3$ où Ln = Eu, Dy et Er pour lesquelles on note le phénomène inverse de celui du cas précédent.

- le domaine d'existence de la solution solide pseudo-cubique qui peut être relié à la diminution de ce rayon pour les systèmes $Al(Nd_xLn_{1-x})O_3$ où Ln = Eu, Dy et Er.

L'effet de taille comparé des ions Al^{3+} et des ions Ga^{3+} est plus complexe puisque pour les gallo-aluminates on peut avoir trois sortes de transition qui se font par l'intermédiaire :

- du maintien de la phase de haute température de $GaLaO_3$,
- d'une zone de démixtion entre les phases rhomboédriques et orthorhombiques pour $Pr(Ga_xAl_{1-x})O_3$,
- ou d'une phase pseudo-cubique pour $Nd(Ga_x\text{-}Al_{1-x})O_3$.

Ceci est probablement relié aux stabilités respectives des trois composés de gallates de terres rares.

Tous ces cristaux sont maclés en raison de leur symétrie pseudo-cubique qui, pour les plus déformés a pu être mise en évidence sur les diagrammes de Debye-Scherrer. Les dédoublements de réflexions que ce

phénomène entraîne sont caractéristiques des deux symétries qui résultent de la déformation de la maille cubique idéale.

Ceci nous a donc permis d'attribuer la symétrie orthorhombique aux phases pseudo-cubiques intermédiaires du système $Nd(Ga_x-Al_{1-x})O_3$.

Pour le composé $Nd(Ga_{0,48}Al_{0,52})O_3$ nous avons effectué une étude cristallographique qui nous a permis de mettre en évidence des déplacements importants des deux cations par rapport aux positions idéales. Cette phase diffère des composés à deux cations de la littérature par l'amplitude du déplacement des ions néodyme et gallium.

Pour les autres solutions solides pseudo-cubiques nous avons observé des surstructures nous permettant de dire qu'il y a des déplacements importants des ions lanthanides mais pas forcément des cations Al^{3+} ou Ga^{3+} puisque le composé $NdGaO_3$ qui présente de forts déplacements en Ga ne manifeste une surstructure qu'aux grands angles de Bragg.

L'étude cristallo-chimique de gallo-aluminates de lanthanides a été complétée par une étude vibrationnelle qui a commencé par l'enregistrement de spectres d'absorption infra-rouge et de diffusion Raman pour des séries isomorphes de composés tant de type pérovskite que de type grenat.

Ces enregistrements ont été suivis d'une analyse en coordonnées normales pour les composés de type pérovskite. La première étude a porté sur le composé $NdAlO_3$ de symétrie rhomboédrique. La champ de force utilisé pour ce dernier a pu être appliqué aux gallates des trois premiers lanthanides orthorhombiques ce qui prouve sa validité Ceci nous a per nis de mettre en évidence que les aluminates ont un champ de force plus fort que les gallates tant pour le réseau aluminium-oxygène ou gallium-oxygène, que pour le réseau lanthanide-oxygène.

Pour les gallates on constate que le champ de force décroît du néodyme au lanthane ; cette constatation découle du fait que si les liaisons parallèles à l'axe A_2 qui sont privilégiées restent sensiblement égales d'un

composé à l'autre, celles du plan de l'octaèdre augmentent du $LaGaO_3$ au $NdGaO_3$.

Enfin, les calculs effectués ont permis de représenter les modes normaux de vibration pour les deux types structuraux étudiés : pour les composés orthorhombiques, il a été utilisé la matrice des vecteurs propres pour schématiser les mouvements ; pour les composés rhomboédriques, le calcul des déplacements cartésiens des atomes lors de chaque mouvement a permis de dessiner très précisément les mouvements, en utilisant le programme ORTEP.

En ce qui concerne les composés de structure grenat, on voit que l'évolution des fréquences de vibration des différents $Ln_3Ga_5O_{12}$ étudiés est fortement influencée par le rayon des lanthanides.

En nous appuyant d'une part sur le tableau de corrélation et d'autre part sur la tendance préférentielle du gallium pour les sites tétraédriques, l'étude de quatre solutions solides du système $Er_3Ga_5O_{12}$ - $Er_3Al_5O_{12}$ nous a permis une attribution des fréquences observées en spectroscopie infra-rouge et Raman. Nous avons ainsi pu montrer que les liaisons Al-O ou Ga-O sont plus fortes dans les tétraèdres de la structure grenat que dans les octaèdres ; leurs fréquences de vibration se situent d'ailleurs environ 200 cm^{-1} plus haut que celles des octaèdres.

L'étude de composés de type pyrochlore a conduit à mettre en évidence pour des niobates de plomb une série de six phases nouvelles tant par leur composition que par leur surstructure.

Il est possible d'expliquer en ligne générale ces résultats en considérant ces composés comme constitués de n couches de type pyrochlore qui sont Aa, Bb, Cc (n étant l'ordre de la surstructure) suivies d'une faute d'empilement qui consiste à omettre les trois couches suivantes.

Ces empilements ne rendent pas entièrement compte de la compo. tion chimique bien que, en règle générale, la teneur en plomb soit d'autant

plus élevée que la séquence est courte. Toutefois, on a mis en évidence deux surstructures d'ordre 9 de composition différente et une composition pouvant présenter deux surstructures d'ordre 9 et 11.

Ce travail a été complété par une étude de microscopie électronique qui a mis en évidence que ces cristaux se présentent sous forme de polytypes bien ordonnés par rapport à l'axe c mais que l'on trouve souvent des blocs de tailles différentes en épitaxie ce qui permet d'avoir des plans de cisaillement soit denses en niobium, soit denses en plomb.

La présence de ces défauts explique que nous n'ayons pu abaisser le facteur de reliabilité de la structure d'ordre 9_2 au dessous de 20 % car les intensités recueillies lors des enregistrements ne sont que le reflet global des empilements à l'échelle macroscopique.

Ces cristaux se détruisent par broyage et parfois dans le temps au profit de phases rhomboédriques ou cubiques. Les phases rhomboédriques présentent de très légers domaines de solutions solides ce qui est compatible avec la structure qui peut être lacunaire en plomb. A l'état de poudre, on a par des temps de chauffage plus longs et des températures plus hautes, obtenu la succession des quatre phases précitées.

Pour les deux modèles structuraux envisagés, ayant en commun l'existence de phases rhomboédriques peu déformées par rapport à la maille cubique idéale dont elles dérivent nous avons mis en évidence dans ce travail des différences fondamentales dans la nature des transitions qui apparaissent.

En ce qui concerne les pérovskites on évolue d'une symétrie à une autre symétrie.

Pour les pyrochlores, indépendamment de transitions analogues aux précédentes signalées dans la littérature, il existe pour un même type de symétrie, des transitions résultant de diverses possibilités de cisaillement.

Les facteurs prépondérants qui régissent ces transitions sont :

- La taille relative des cations en présence qui a montré que ce paramètre n'intervient que pour les phases pérovskites (gallo-aluminates et aluminates mixtes de lanthanides) car pour les phases pyrochlores envisagées l'adjonction en faible quantité d'un autre cation se substituant au plomb ne conduit en aucun cas à des solutions solides.

- Les proportions de cations en présence :

- pour les phases pérovskites la teneur en présence soit des cations A, soit des cations B,
- pour les phases pyrochlores, la teneur du cation A par rapport à celle du cation B.

Notre contribution a permis de préciser les propriétés structurales d'un certain nombre de phases pérovskites ou de phases pyrochlores. De plus, nous avons retrouvé pour des phases pyrochlores des propriétés mises en évidence par GALY pour des phases pérovskites à savoir l'existence de polytypes résultant de la possibilité de cisaillement de la charpente des octaèdres.

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

1) S. GELLER et E.A. WOOD, Acta Cryst. 9, 563, (1956)

2) S. GELLER et V.B. BALLA, Acta Cryst. 9, 1019, (1956)

3) S. GELLER, Acta Cryst. 10, 243, (1957)

4) S. GELLER et P.M. RACCAH, Phys. Rev. B, 1167, (1970)

5) R.S. ROTH,Mat. Res. Bull. t62, 27 (1959)

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I

1) S. GELLER et E.A. WOOD, Acta Cryst. 9, 563, (1956)

2) S. GELLER et V.B. BALLA, Acta Cryst. 9, 1019, (1956)

3) S. GELLER, Acta Cryst. 10, 243, (1957)

4) S. GELLER et P.M. RACCAH, Phys. Rev. B, 1167, (1970)

5) M. MAREZIO, J.P. REMEIKA et P.D. DERNIER, Acta Cryst. B26, 300, (1970)

6) H. BRUSSET, Mme GILLIER-PANDRAUD et J.L. BERDOT, Bull. Soc. Chim. n° 8, 2 886, (1967)

7) C. de RANGO, G. TSOUCARIS et C. ZELWÉR, Acta Cryst. 66, 590, (1965).

8) G. SZABO, Thèse d'Etat 22.3.1969

9) P. COPPENS et M. EIBSCHUTZ,Acta Cryst. 19, 524, (1965)

10) INTERNATIONAL TABLES OF X-RAY . CRYSTALLOGRAPHY
The Kynoch Press. Birmingham - England (1962).

11) R.W.G. WYCKOFF - Crystal Structures - New-York : Interscience Publishers (1940)

12) F. EULER et J. BRUCE, Acta Cryst. 19, 971 (1965)

13) S. GELLER, P.J. CURLANDE, G.F. RUSE, Mat. Res. Bull. Vol.9, 637 (1974).

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE II

1) R.S. ROTH, Mat. Res. Bull. t.62 27(1959).

2) J. RUCKLIDGE et E. L. GASPARINI, Communication personnelle 1969 Université de Toronto.

3) D.G.W. SMITH "Short Course in Microbean Techniques" Appendix 7 Mineralogical Assoc. of Canada."

25) T. SHIMANOUCHI, M. TSUBOI et T. MIYAZAWA, J.Chem. Phys. 35, n°5, 1597 (1961)

26) J.B. BATES, J. Chem. Phys. 56(5), 1910 (1972).

27) J.H. SCHACHTSCHNEIDER,Shell Development Co Techn. Rep. 231 (1964)

28) C.K. JOHNSON, ORTEP report ORNL - 3794, Oak Research National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1965).

29) C. SOURISSEAU et R. MERCIER, Spectrochim. Acta 34A , 173, 1978.

30) M.T. VANDENBORRE, E. HUSSON, H. BRUSSET à Paraitre.

31) S. GELLER, P.J. CURLANDE, G.F. RUSE, Mat. Res. Bull. 9, 637, (1974).

32) L. A. AHRENS, Geochim. Cosmochim. Acta, 2, 155 (1952).

ANNEXE I

Coordonnées cartésiennes des atomes de $NdAlO_3$

(en Å et en coordonnées hexagonales)

n° atome	Atome	x	y	z
1	Al_I	0	0	0
2	Al_{II}	0	0	6,56
3	Nd_I	0	0	3,28
4	Nd_{II}	0	0	9,84
5	O_1	1,025413	1,783333	1,093333
6	O_2	1,783333	1,025413	5,466666
7	O'_2	1,783333	0,757913	-1,093333
8	O_3	2,54	0	3,28
9	O_4	2,54	2,54	9,84
10	O'_6	1,025413	-0,757913	7,653333
11	$O_5(O_2)$	-1,783333	-0,757913	1,093333
12	$O_6(O_4)$	0,757913	-1,025413	1,093333
13	$O_7(O_4)$	-1,025413	0,757913	5,466666
14	$O_8(O_1)$	-0,757913	-1,783333	5,466666
15	$O'_8(O_3)$	-1,025413	-1,783333	-1,093333
16	$O'_7(O'_6)$	-0,757913	1,025413	-1,093333
17	$O'_1(O_3)$	0,757913	1,783333	7,653333
18	$O'_5(O'_2)$	-1,783333	-1,025413	7,653333
19	$O'_3(O_1)$	2,81	0	9,84
20	$O_9(O'_6)$	2,81	2,81	3,28
21	$O_{10}(O'_2)$	0	2,54	3,28
22	$Al_{III}(Al_I)$	3,566666	1,783333	4,373333
23	$Al_{IV}(Al_I)$	-1,783333	1,783333	4,373333
24	$Al_V(Al_I)$	-1,783333	-3,566666	4,373333
25	$Al_{VI}(Al_{II})$	-3,566666	-1,783333	2,186666
26	$Al_{VII}(Al_{II})$	1,783333	-1,783333	2,186666
27	$Al_{VIII}(Al_{II})$	1,783333	3,566666	2,186666
28	$Al_{IX}(Al_I)$	-3,566666	-1,783333	8,746666
29	$Al_X(Al_I)$	1,783333	3,566666	8,746666

30	$Al_{XI}(Al_I)$	1,783333	-1,783333	8,746666
31	$Al_{XII}(Al_{II})$	3,566666	1,783333	-2,186666
32	$Al_{XIII}(Al_{II})$	-1,783333	1,783333	-2,186666
33	$Al_{XIV}(Al_{II})$	-1,783333	-3,566666	-2,186666
34	$Nd_{III}(Nd_{II})$	0	0	-3,28
35	$O_{11}(0_3)$	-2,81	0	3,28
36	$O_{12}(0'_2)$	0	-2,81	3,28
37	$O_{13}(0_1)$	-2,54	0	9,84
38	$O_{14}(0_2)$	0	-2,54	9,84
39	$O_{15}(0_4)$	-2,81	-2,81	9,84
40	$O_{16}(0_2)$	0	2,81	9,84
41	$O_{17}(0'_6)$	-2,54	-2,54	3,28
42	$Al_{XV}(Al_{II})$	3,566666	1,783333	10,933333
43	$Al_{XVI}(Al_{II})$	-1,783333	1,783333	10,933333
44	$Al_{XVII}(Al_{II})$	-1,783333	-3,566666	10,933333

Remarques

- Les dix premiers atomes constituent le maillon élémentaire
- à partir de l'atome n° 11 on a noté entre parenthèses l'atome correspondant dans le maillon élémentaire.

Liste des coordonnées internes

Jeu Al - O (d)

d $Al_I O_1$ —C_3^1— $Al_I O_5$ —C_3^2— $Al_I O_6$ —C_2^1— $Al_{II} O_7$ —C_2^2— $Al_{II} O_8$ —C_2^3— $Al_{II} O_2$ —i— $Al_I O'_8$

1 2 3 4 5 6 7

$Al_I O_1$ —S_6^1— $Al_I O'_7$ —S_6^5— $Al_I O'_2$ —d_1— $Al_{II} O'_6$ —d_2— $Al_{II} O'_1$ —d_3— $Al_{II} O'_5$

8 9 10 11 12

Jeux O - Al - O (γ)

γ_1 $O_1 Al_I O_5$ — $O_5 Al_I O_6$ — $O_6 Al_I O_1$ — $O_7 Al_{II} O_2$ — $O_8 Al_{II} O_7$ — $O_2 Al_{II} O_8$ — $O'_8 Al_I O'_2$

13 14 15 16 17 18 19

— $O'_7 Al_I O'_8$ — $O'_2 Al_I O'_7$ — $O'_6 Al_{II} O'_5$ — $O'_1 Al_{II} O'_6$ — $O'_5 Al_{II} O'_1$

20 21 22 23 24

γ_2 $O_1 Al_I O'_2$ — $O_5 Al_I O'_7$ — $O_6 Al_I O'_8$ — $O_7 Al_{II} O'_5$ — $O_8 Al_{II} O'_6$ — $O_2 Al_{II} O'_1$ — $O'_8 Al_I O_5$

25 26 27 28 29 30 31

— $O'_7 Al_I O_1$ — $O'_2 Al_I O_6$ — $O'_6 Al_{II} O_2$ — $O'_1 Al_{II} O_7$ — $O'_5 Al_{II} O_8$

32 33 34 35 36

Jeux Nd - O (D)

D_1 $Nd_I O_9$ — $Nd_I O_{11}$ — $Nd_I O_{12}$ — $Nd_I O_{11}$ — $Nd_I O_{12}$ — $Nd_I O_9$ — $Nd_{II} O_{15}$

37 38 39 40

Nd_{II} — $Nd_{II} O_{16}$ — $Nd_{II} O'_3$ — $Nd_{II} O'_3$ — $Nd_{II} O_{16}$ — $Nd_{II} O_{15}$

41 42

D_2 Nd_1O_3 (43) $\xrightarrow{C_3^1}$ Nd_IO_{10} (44) $\xrightarrow{C_3^2}$ Nd_IO_{17} (45) $\xrightarrow{C_2^1}$ Nd_IO_{17} $\xrightarrow{C_2^2}$ Nd_IO_3 $\xrightarrow{C_2^3}$ Nd_IO_{10} $\xrightarrow{i}$ $Nd_{II}O_{13}$ (46)

$\xrightarrow{S_6^1}$ $Nd_{II}O_4$ $\xrightarrow{S_6^5}$ $Nd_{II}O_{14}$ $\xrightarrow{d_1}$ $Nd_{II}O_4$ $\xrightarrow{d_2}$ $Nd_{II}O_{13}$ $\xrightarrow{d_3}$ $Nd_{II}O_{14}$

Jeux O - Nd - O (β)

β_1 $O_9Nd_IO_{11}$ (49) — $O_{11}Nd_IO_{12}$ (50) — $O_{12}Nd_IO_9$ (51) — $O_{11}Nd_IO_9$ — $O_{12}Nd_IO_{11}$ — $O_9Nd_7O_{12}$ — $O_{15}Nd_{II}O'_3$ (52)

— $O_{16}Nd_{II}O_{15}$ (53) — $O_{16}Nd_{II}O'_3$ (54) — $O_{15}Nd_{II}O'_3$ — $O'_3Nd_{II}O_{16}$ — $O_{16}Nd_{II}O_{15}$

β_2 $O_9Nd_IO_3$ (55) — $O_{11}Nd_IO_{10}$ (56) — $O_{12}Nd_7O_{17}$ (57) — $O_{11}Nd_IO_{17}$ (58) — $O_{12}Nd_IO_3$ (59) — $O_9Nd_IO_{10}$ (60) — $O_{15}Nd_{II}O_{13}$ (61)

— $O_{16}Nd_{II}O_4$ (62) — $O'_3Nd_{II}O_{14}$ (63) — $O'_3Nd_{II}O_4$ (64) — $O_{16}Nd_{II}O_{13}$ (65) — $O_{15}Nd_{II}O_4$ (66)

β_3 $O_3Nd_IO_{10}$ (67) — $O_{10}Nd_IO_{17}$ (68) — $O_{17}Nd_IO_3$ (69) — $O_{17}Nd_IO_{10}$ — $O_3Nd_IO_{17}$ — $O_{10}Nd_IO_3$ — $O_{13}Nd_{II}O_{14}$ (70)

— $O_4Nd_{II}O_{13}$ (71) — $O_{14}Nd_{II}O_4$ (72) — $O_4Nd_{II}O_{14}$ — $O_{13}Nd_{II}O_4$ — $O_{14}Nd_{II}O_3$

Jeu Al - O - Al (α)

α $Al_{II}O_2Al_{III}$ (73) — $Al_{II}O_7Al_{IV}$ (74) — $Al_{II}O_8Al_V$ (75) — $Al_IO_5Al_{VI}$ (76) — $Al_IO_6Al_{VII}$ (77) — $Al_IO_1Al_{VIII}$ (78) — $Al_{II}O'_5Al_{IX}$ (79)

— $Al_{II}O'_1Al_X$ (80) — $Al_{II}O'_6Al_{XI}$ (81) — $Al_IO'_2Al_{XII}$ (82) — $Al_IO'_7Al_{XIII}$ (83) — $Al_IO'_8Al_{XIV}$ (84)

ax Al - O - Nd (δ) :

δ $Nd_7O_9Al_{III}$ (85) —C_3^1— $Nd_IO_{11}Al_{IV}$ (86) —C_3^2— $Nd_IO_{12}Al_V$ (87) —C_2^1— $Nd_IO_{11}Al_{VI}$ (88) —C_2^2— $Nd_IO_{12}Al_{VII}$ (89) —C_2^3— $Nd_IO_9Al_{VIII}$ (90) —i— $Nd_{II}O_{15}Al_{IX}$ (91)

—S_6'— $Nd_{II}O_{16}Al_X$ (92) —S_6^5— $Nd_{II}O_3'Al_{XI}$ (93) —d_1— $Nd_{II}O_3'Al_{XV}$ (94) —d_2— $Nd_{II}O_{16}Al_{XIV}$ (95) —d_3— $Nd_{II}O_{15}Al_{XVII}$ (96)

δ $Nd_IO_3Al_{VII}$ (97) — $Nd_IO_{10}Al_{VIII}$ (98) — $Nd_IO_{17}Al_{VI}$ (99) — $Nd_IO_{17}Al_V$ (100) — $Nd_IO_3Al_{III}$ (101) — $Nd_IO_{10}Al_{IV}$ (102) — $Nd_{II}O_{13}Al_{XVI}$ (103)

— $Nd_{II}O_4Al_{XV}$ (104) — $Nd_{II}O_{14}Al_{XVII}$ (105) — $Nd_{II}O_4Al_X$ (106) — $Nd_{II}O_{13}Al_{IX}$ (107) — $Nd_{II}O_{14}Al_{XI}$ (108)

Calcul des constantes d'interaction f_{dd} dans $NdAlO_3$

	d_1^1	d_1^2	d_1^3	d_1^4	d_1^5	d_1^6	d_2^1	d_2^2	d_2^3	d_2^4	d_2^5	d_2^6
d_1^1	d	d	d				d	d	d			
d_1^2	d	d	d			d	d	d	d			
d_1^3	d	d	d	d			d	d	d			
d_1^4			d	d	d	d				d	d	d
d_1^5	d			d	d	d				d	d	d
d_1^6		d		d	d	d				d	d	d
d_2^1	d	d	d				d	d	d		d	
d_2^2	d	d	d				d	d	d	d		
d_2^3	d	d	d				d	d	d			d
d_2^4				d	d	d		d		d	d	d
d_2^5				d	d	d	d			d	d	d
d_2^6				d	d	d			d	d	d	d

Calcul des constantes interactions f_{DD} dans $NdAlO_3$

	D_1^1	D_1^2	D_1^3	D_1^4	D_1^5	D_1^6	D_2^1	D_2^2	D_2^3	D_2^4	D_2^5	D_2^6
D_1^1	D_1	D	D				D	D	D			
D_1^2	D	D_1	D				D	D	D			
D_1^3	D	D	D_1				D	D	D			
D_1^4				D_1	D	D				D	D	D
D_1^5				D	D_1	D				D	D	D
D_1^6				D	D	D_1				D	D	D
D_2^1	D	D	D				D_2	D	D			
D_2^2	D	D	D				D	D_2	D			
D_2^3	D	D	D				D	D	D_2			
D_2^4				D	D	D				D_2	D	D
D_2^5				D	D	D				D	D_2	D
D_2^6				D	D	D				D	D	D_2

ANNEXE II

Coordonnées cartésiennes des atomes de $NdGaO_3$ en Å

n° atome	atomes	x	y	z
1	Nd_1	0,000000	5,5000000	3,860000
2	Nd_2	0	5,50	7,720
3	Nd_3	2,72	2,75	3,860
4	Nd_4	2,72	2,75	7,72
5	Ga_1	2,678	5,264	5,787
6	Ga_3	0,042	2,514	5,787
7	Ga_9	2,762	0,236	1,927
8	Ga_7	5,398	2,986	1,927
9	O_1	2,566	5,286	0,243
10	O_6	0,154	2,536	0,243
11	O_{27}	2,874	0,214	4,103
12	O_{25}	5,286	2,964	4,103
13	O_2	1,228	4,444	2,450
14	O_3	1,248	4,361	6,323
15	O_{17}	1,492	1,694	2,450
16	O_{10}	1,472	1,611	6.323
17	O_{23}	4.192	1,139	2,463
18	O_{21}	4,212	1,056	6,310
19	O_{13}	3,948	3,806	6,310
20	O_{18}	3,968	3,889	2,463
21	$Ga_2(Ga_9)$	2,762	5,736	1,927
22	$Ga_4(Ga_7)$	-0,042	2,986	1,927
23	$Ga_5(Ga_7)$	5,398	8,486	1,927
24	$Ga_8(Ga_1)$	2,678	-0.236	5,787
25	$Ga_{10}(Ga_9)$	-2,678	5,736	1,927
26	$Ga_{11}(Ga_1)$	-2,762	5,264	5,787
27	$Ga_{12}(Ga_3)$	5,482	2,514	5,787
28	$Ga_{14}(Ga_3)$	0,042	8,014	5,787
29	$Ga_6(Ga_7)$	-0,042	8,486	1,927
30	$Ga'_2(Ga_9)$	2,762	5,736	9,647

31	$Ga'_4(Ga_7)$	-0,042	2,986	9,647
32	$Ga'_1(Ga_1)$	2,678	5,264	13,507
33	$Ga'_6(Ga_7)$	-0,042	8,486	9,647
34	$Ga'_3(Ga_3)$	0,042	2,514	13,507
35	$O'_1(O_1)$	2,566	5,286	7,963
36	$O_4(O_{27})$	2,874	5,714	4,103
37	$O'_6(O_6)$	0,154	2,536	7,963
38	$O_7(O_{25})$	-0,154	2,964	4,103
39	$O_9(O_{25})$	4,192	6,639	2,463
40	$O_{11}(O_{18})$	-1,472	3,889	2,463
41	$O_{12}(O_{17})$	1,492	7,194	2,450
42	$O_{14}(O_{21})$	-1,228	1,056	6,310
43	$O_{15}(O_{21})$	4,212	6,556	6,310
44	$O_{16}(O_{13})$	-1,492	3,806	6,310
45	$O_{19}(O_{10})$	1,472	7,111	6,323
46	$O_{20}(O_{23})$	-1,248	1,139	2,463
47	$O_{22}(O_{21})$	-1,228	6,556	6,310
48	$O_{24}(O_{23})$	-1,248	6,639	2,463
49	$O'_{26}(O_6)$	0,154	8,036	7,963
50	$O_8(O_{27})$	-2,566	0,714	4,103

Remarques

Les vingts premiers atomes constituent le maillon élémentaire

A partir de l'atome 21 on a noté entre parenthèses l'atome correspondant dans le maillon élémentaire.

Liste des coordonnées internes

de Nd Ga O_3

Jeux Ga-O (d)

		C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
d_1	21-36	5-35	6-37	22-38
d_2	21-9	5-36	6-38	22-10
d_3	21-39	5-14	6-16	22-40
d_4	21-41	5-19	6-42	22-13
d_5	21-13	5-43	6-44	22-15
d_6	21-20	5-45	6-14	22-46

Jeux O-Ga-O (γ)

		C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
γ 1	9-21-39	36-5-14	38-6-16	10-22-40
γ 2	9-21-41	36-5-19	38-6-42	10-22-13
γ 3	9-21-13	36-5-43	38-6-44	10-22-15
γ 4	9-21-20	36-5-45	38-6-14	10-22-46
γ 5	36-21-39	35-5-14	37-6-16	38-22-40
γ 6	36-21-41	35-5-19	37-6-42	38-22-13
γ 7	36-21-13	35-5-43	37-6-44	38-22-15
γ 8	36-21-20	35-5-45	37-6-14	38-22-46
γ 9	41-21-13	19-5-43	42-6-44	13-22-15
γ 10	41-21-39	19-5-14	42-6-16	13-22-40
γ 11	20-21-13	45-5-49	14-6-44	46-22-15
γ 12	20-21-39	45-5-14	14-6-16	46-22-40

Jeux Nd-O (D)

		C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
D_1	1-41	2-44	3-18	4-13
D_2	1-13	2-47	3-19	4-15
D_3	1-40	2-45	3-14	4-17
D_4	1-48	2-15	3-16	4-20
D_5	1-50	2-35	3-37	4-12
D_6	1-38	2-49	3-35	4-36

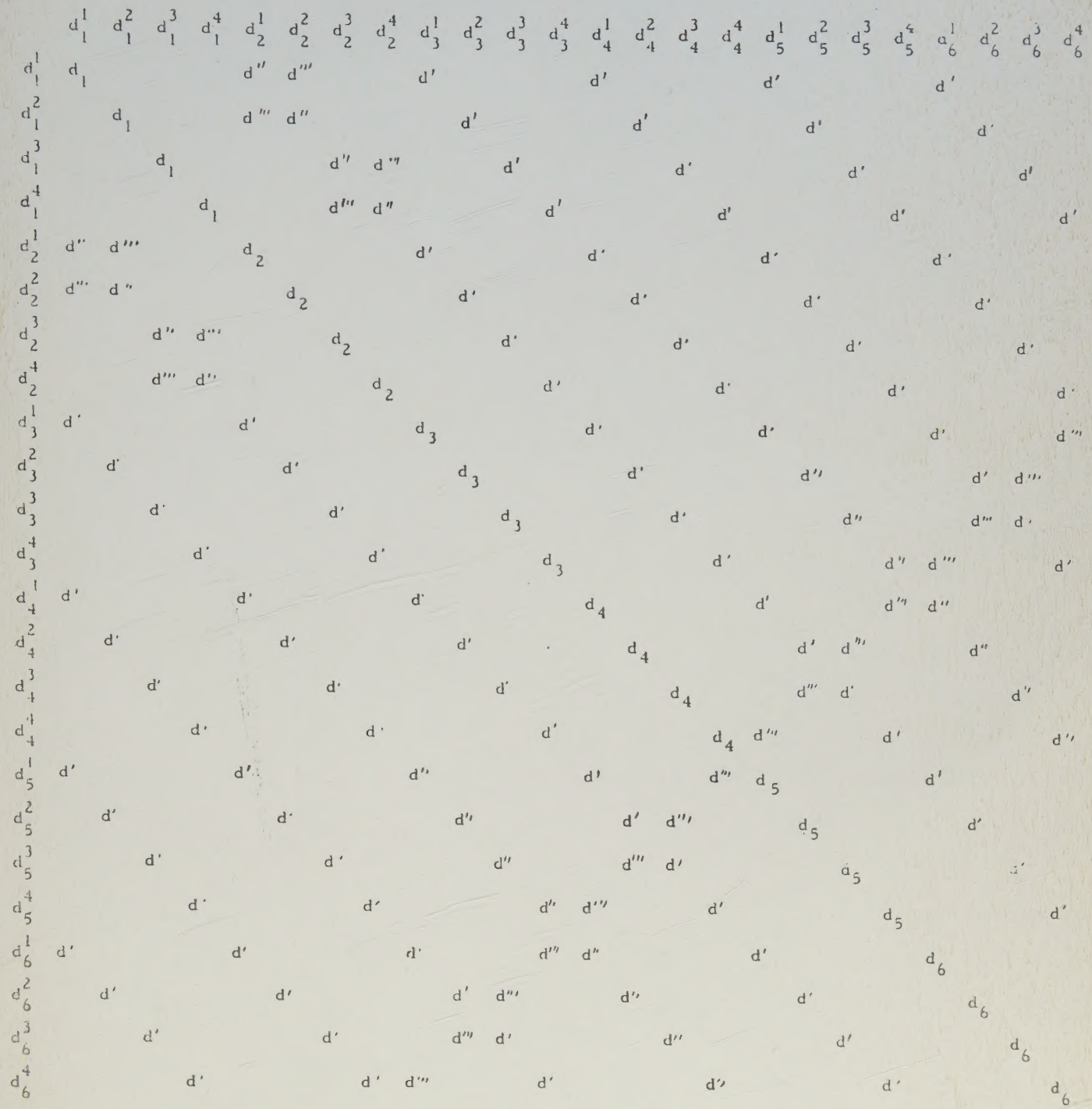
Jeux O-Nd-O (β)

	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	
β_1	40-1-48	45-2-14	14-3-16	17-4-20
β_2	40-1-13	45-2-47	14-3-19	17-4-15
β_3	41-1-48	44-2-14	18-3-16	13-4-20
β_4	41-1-13	44-2-47	18-3-19	13-4-15
β_5	50-1-41	35-2-44	37-3-18	12-4-13
β_6	50-1-13	35-2-47	37-3-19	12-4-15
β_7	50-1-40	35-2-45	37-3-14	12-4-17
β_8	50-1-48	35-2-14	37-3-16	12-4-20
β_9	38-1-41	49-2-44	35-3-18	36-4-13
β_{10}	38-1-13	49-2-47	35-3-19	36-4-15
β_{11}	38-1-40	49-2-45	35-3-14	36-4-18
β_{12}	38-1-48	49-2-14	35-3-16	36-4-20

Jeux Al-O-Al (α)

	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	
α_1	21-36-5	5-35-30	6-37-31	22-38-6
α_2	21-39-23	5-14-6	28-45-5	22-40-25
α_3	21-13-22	26-47-28	6-44-26	29-41-21

Jeux Al-O-Nd (δ)

	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	
δ 1	1-41-29	2-44-6	3-18-24	4-13-21
δ 2	1-41-21	2-44-26	3-18-27	4-13-22
δ 3	1-13-21	2-47-26	3-19-27	4-15-22
δ 4	1-13-22	2-47-28	3-19-5	4-15-7
δ 5	1-40-22	2-45-28	3-14-5	4-17-7
δ 6	1-40-25	2-45-5	3-14-6	4-17-8
δ 7	1-48-25	2-14-5	3-16-6	4-20-8
δ 8	1-48-29	2-14-6	3-16-24	4-20-21
δ 9	1-50-26	2-35-30	3-37-31	4-12-27
δ 10	1-50-25	2-35-5	3-37-6	4-12-8
δ 11	1-38-22	2-49-28	3-35-5	4-11-7
δ 12	1-38-6	2-49-33	3-35-30	4-11-24

Calcul des constantes d'interaction f_{dd} dans $NdGaO_3$